



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

CRISTIANE GOMES ALMEIDA

**Síntese, caracterização e avaliação da atividade
fotocatalítica de $\text{BiTa}(\text{Nb})\text{O}_4$ dopados com cromo e
molibdênio na geração de hidrogênio**

Salvador

2013

CRISTIANE GOMES ALMEIDA

Síntese, caracterização e avaliação da atividade fotocatalítica de $\text{BiTa}(\text{Nb})\text{O}_4$ dopados com cromo e molibdênio na geração de hidrogênio

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dra. Luciana Almeida da Silva

Salvador

2013

A447 Almeida, Cristiane Gomes

Síntese, caracterização e avaliação da atividade fotocatalítica de BiTa(Nb)O₄ dopados com cromo e molibdênio na geração de hidrogênio/ por Cristiane Gomes Almeida.- 2014.

74 f.

Orientadora: Profa. Dra. Luciana Almeida da Silva

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal da Bahia, Instituto de Química.

1. Fotocatálise. 2. Dopagem com metal. 3. Tantalato. I. Universidade da Bahia. II. t

CDU 544.526.5

TERMO DE APROVAÇÃO

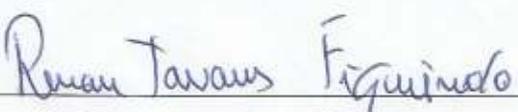
Cristiane Gomes Almeida

Síntese, caracterização e avaliação da atividade fotocatalítica de BiTa(Nb) O₄ dopados com cromo e molibdênio na geração de hidrogênio

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Química, Universidade Federal da Bahia, pela seguinte banca examinadora:

Profª. Dra. Luciana Almeida da Silva – Orientadora 
Doutorado em Química, Universidade Federal da Bahia (UFBA)
Universidade Federal da Bahia

Prof. Dr. Arthur José Santos Mascarenhas (UFBA) 
Doutorado em Química, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP)
Universidade Federal da Bahia

Prof. Dr. Renan Tavares Figueiredo 
Doutorado em Físico Química, Universidad Autonoma de Madrid, U.A.M., Espanha
(ITP Universidade Tiradentes - SE)

Salvador, 09 de maio de 2013

Aos meus pais e a

minha irmã dedico

este trabalho...

AGRADECIMENTOS

Aprendi que devemos sempre agradecer por tudo que acontece em nossas vidas, assim sou imensamente grata a Deus pela bênção da vida, meus pais Carlos e Lena pelo amor, a minha irmã Juliana pela amizade e meu namorado Williams pelo carinho.

Agradeço ao LPQ, ao LABCAT e ao LAMUME.

Às pessoas que me acompanharam nesta jornada me dando apoio: Leila Maria, Rafael Rodriguez, Deise Souza, Matheus Melo e Adriana Fontes (amigos incríveis) e ao grupo 'Produção de Hidrogênio': Samantha, Rafael, Lucas, Paula, Rodrigo, obrigada pela ajuda.

E finalmente, o meu eterno agradecimento e gratidão a minha orientadora Luciana Almeida, pelo auxílio, dedicação e competência ao longo destes anos.

"Agradeço todas as dificuldades que enfrentei; se não fosse por elas, eu não teria saído do lugar. As facilidades nos impedem de caminhar". (Chico Xavier)

RESUMO

Hidrogênio obtido a partir de água é uma atrativa fonte de energia, visto que pode ser produzido por fontes renováveis e inesgotáveis, e é não poluente. Atualmente, a principal forma de produção de hidrogênio é através da reforma catalítica de gás natural; porém, um novo processo baseado na fotólise da água com auxílio de semicondutores fotocatalíticos é considerado uma alternativa promissora. Diversos materiais já foram testados e outros desenvolvidos com o intuito de aumentar a atividade fotocatalítica na decomposição da água, dentre estes estão o niobato e o tantalato de bismuto (BiNbO_4 e BiTaO_4), fotocataliticamente ativos quando irradiados com luz ultravioleta. No entanto, é possível que modificações químicas e nas dimensões de partículas resultem em melhor atividade. O método citrato de precursores poliméricos foi empregado para preparar BiTaO_4 e BiNbO_4 com a determinação da temperatura ideal de polimerização empregando técnicas termoanalíticas, e um estudo exploratório da temperatura mínima de calcinação foi realizado para obtenção da fase pura desejada, confirmada por difratometria de raios X. A fim de ativar os semicondutores com radiação visível foi realizada a dopagem desses semicondutores com íons de metais de transição, Cr(III) e Mo(V), com concentrações que variaram de 1 – 4% (mol/mol), e um estudo de como as energias de *band gap* sofreram modificações. Foi observado que a atividade fotocatalítica dos óxidos dopados com molibdênio ou cromo, nas condições avaliadas, é fortemente influenciada pelos teores dos metais e a amostra que apresentou melhor atividade fotocatalítica na geração de hidrogênio foi BiTaO_4 dopado com Cr(III) a 2%. Os resultados desse trabalho podem contribuir para o desenvolvimento de sistemas fotoquímicos eficientes empregados na produção fotocatalítica de hidrogênio, utilizando matérias-primas abundantes, renováveis e ambientalmente amigáveis, como água e luz solar.

Palavras-chave: Fotocatálise, água, semicondutor, tantalato, niobato, dopagem com metal.

ABSTRACT

Hydrogen obtained from water is an attractive energy source, since it can be produced by renewable and inexhaustible primary source, besides it is not pollutant. Nowadays, the principal form of hydrogen production is through catalytic reform of natural gas; although, a new process based on water splitting, with the support of photocatalytic semiconductors, is considered a promising alternative. Many materials have already been tested and developed with the intention of increasing the photocatalytic activity for water splitting, in which are present bismuth niobates and tantalates (BiNbO_4 e BiTaO_4), photocatalytically active under UV light irradiation. However, it is possible that chemical modifications and modifications in particle dimensions result in better activity. The citrate method of polymeric precursors was used to prepare BiTaO_4 e BiNbO_4 with the determination of the ideal temperature of polymerization using thermoanalytical techniques, and an exploratory study of the minimal temperature of calcination was used to obtain a pure desired phase, confirmed by X rays diffractometry. In order to activate the semiconductors with visible radiation, a doping of these semiconductors with ions of transition metals, Cr(III) and Mo(V), with concentrations that ranged from 1 – 4% (mol/mol), and a study of how the band gap energies suffered modifications. The results suggest that the type and the concentration of metal doping exercise great influence on the crystalline structure and morphology of the oxides. While Cr(III) favors a beta phase (triclinic), Mo(V) favors an alpha phase (orthorhombic). Also, the presence of Cr(III) induces the formation of materials with more homogeneous morphologies and size of particles smaller than the obtained in presence of Mo(V). It was observed that a photocatalytic activity of the doped oxides with Molybdenum or Chromium, in the evaluated conditions, is strongly influenced by the metal concentrations and the sample that presented the best photocatalytic activity in hydrogen generation was BiTaO_4 doped with Cr(III) at 2%. The experimental ratio H_2/CO_2 , in this case, is much higher than the theoretical, suggesting that the isopropyl alcohol is not completely mineralized. The results of this work can contribute for the development of efficient photochemical systems applied in the photocatalytic production of hydrogen, using raw material in abundance, renewable and environmentally friendly like water and solar light.

Keywords: Photocatalysis, water, semiconductor, tantalate, niobate and metal doping.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.	Dopagem de semicondutores com cátions metálicos	16
Figura 2.	Produção global de hidrogênio por diferentes processos	19
Figura 3.	Níveis energéticos de um semicondutor	23
Figura 4.	Representação esquemática dos processos primários da fotocatalise heterogênea	23
Figura 5.	Esquema das possíveis reações químicas envolvidas no processo de degradação fotocatalítica de compostos orgânicos na superfície do TiO_2	25
Figura 6.	Princípio de funcionamento de uma célula fotoeletroquímica que gera hidrogênio através da foto-decomposição da água.	27
Figura 7.	Representação esquemática da decomposição fotocatalítica da água sobre uma partícula de semicondutor associada à nanopartícula de metal.	28
Figura 8.	Estrutura de bandas de BiTaO_4 e BiNbO_4 sintetizados pelo método de reação no estado sólido.	31
Figura 9.	Estrutura cristalina de $\text{Bi}(\text{Nb}/\text{Ta})\text{O}_4$ ao longo do plano cristalográfico 001: (a) forma triclínica e (b) forma ortorrômbica	32
Figura 10.	Representação esquemática do método dos precursores poliméricos	34
Figura 11.	Ilustração das etapas de síntese dos óxidos: Suspensão de partida (a), gel citrato (b), material polimerizado (c) e material calcinado (d).	40
Figura 12.	Procedimento da síntese dos óxidos BiTaO_4 e BiNbO_4	41
Figura 13.	Curvas TG/DTA de gel citrato de nióbio (V) em atmosfera de ar.	47
Figura 14.	Curvas TG/DTA de gel citrato de tântalo (V) em atmosfera de ar.	47
Figura 15.	Difratogramas do precursor polimérico e materiais calcinados a 400°C , 600°C e 800°C na síntese de BiTaO_4 .	48
Figura 16.	Difratogramas dos materiais calcinados a 600°C , 700°C e 800°C na síntese de BiNbO_4 .	49
Figura 17.	Difratogramas dos materiais calcinados a 800°C de BiTaO_4 puro e dopado com Cr (III) a diferentes concentrações em mol.	51

Figura 18.	Difratogramas dos materiais calcinados a 700 °C de BiNbO ₄ puro e dopado com Cr (III) a diferentes concentrações em mol.	52
Figura 19.	Difratogramas dos materiais calcinados a 800 °C de BiTaO ₄ puro e dopado com Mo (V) a diferentes concentrações em mol.	53
Figura 20.	Difratogramas dos materiais calcinados a 700 °C de BiNbO ₄ puro e dopado com Mo (V) a diferentes concentrações em mol.	53
Figura 21.	MEV do precursor polimérico e materiais calcinados a 500°C, 600°C e 800°C na síntese de BiTaO ₄	55
Figura 22.	MEV do BiTaO ₄ dopado com Mo(V) 1%.	56
Figura 23.	MEV do BiTaO ₄ dopado com Mo(V) 2%.	56
Figura 24.	MEV do BiTaO ₄ dopado com Cr(III) 2%.	57
Figura 25.	MEV do BiNbO ₄ dopado com Mo (V) 3%.	57
Figura 26.	MEV do BiNbO ₄ dopado com Mo (V) 4%.	58
Figura 27.	MEV do BiNbO ₄ dopado com Cr 3%.	58
Figura 28.	MEV do BiNbO ₄ dopado com Cr 4%.	59
Figura 29	Espectros UV- vis de BiNbO ₄ dopados com Cr 1, 2, 3 e 4%.	60
Figura 30	Espectros UV- vis de BiNbO ₄ dopados com Mo 1, 2, 3 e 4%.	61
Figura 31	Espectros UV- vis de BiTaO ₄ dopados com Cr 1, 2, 3 e 4%.	61
Figura 32	Espectros UV- vis de BiTaO ₄ dopados com Mo 1, 2, 3 e 4%.	62
Figura 33	Densidades de estado parcial (a) e total (b) de BiTaO ₄ .	64
Figura 34	Sistema completo de simulador de luz solar acoplado a um CG-TCD/FID (a). Reator (b); reator sob irradiação (c).	65

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1.	Principais propriedades do hidrogênio	18
Tabela 2.	Reagentes utilizados na síntese de BiTaO ₄ e BiNbO ₄ puro	38
Tabela 3.	Reagentes utilizados na síntese de BiTaO ₄ e BiNbO ₄ com Cr(III) e Mo(V)	38
Tabela 4.	Reagentes utilizados nas reações de fotólise	38
Tabela 5.	Composição das suspensões de partida para síntese de BiTaO ₄ e BiNbO ₄ puros	40
Tabela 6.	Composição das suspensões de partida para síntese de BiTaO ₄ e BiNbO ₄ dopados com os cátions metálicos cromo (III) e molibdênio (V)	42
Tabela 7.	Condições de operação do DRX	43
Tabela 8.	Características do cromatógrafo utilizado e condições do método para detecção de H ₂ , CO ₂ e CO.	45
Tabela 9.	Raios iônicos dos metais Mo(V), Cr(III), Bi (III), Nb(V) e Ta(V).	54
Tabela 10.	Energias de <i>bandgap</i> do BiNbO ₄ puro e dopado com Cr (III) e Mo (V) em diferentes concentrações em mol	63
Tabela 11.	Energias de <i>bandgap</i> do BiTaO ₄ puro e dopado com Cr (III) e Mo (V) em diferentes concentrações em mol	63
Tabela 12.	Quantidade de matéria de H ₂ , CO ₂ e CO produzida utilizando BiTaO ₄ e BiNbO ₄ puros e dopados com Cr (III) e Mo (V) ($\lambda > 418$ nm).	67

ÍNDICE

1 Introdução	13
2 Revisão Bibliográfica	17
2.1 Algumas informações sobre o hidrogênio	17
2.1.1 Processos de produção de hidrogênio	19
2.1.1.1 Reforma a vapor	19
2.1.1.2 Gaseificação	20
2.1.1.3 Eletrólise	21
2.1.1.4 Fotocatálise	21
2.2 Fotocatálise Heterogênea	22
2.2.1 Princípios da fotocatálise	22
2.2.1.1 Decomposição de poluentes	24
2.2.1.2 Produção de Hidrogênio	25
2.2.2 Sistema Fotocatalítico	29
2.2.2.1 Propriedades Físico-Químicas do Fotocatalisador	29
2.2.2.2 Reatores	29
2.2.2.3 Radiação Luminosa	30
2.3 Semicondutores BiNbO₄ e BiTaO₄	31
2.4 Processo de síntese	33
2.4.1 Método dos precursores poliméricos	33
3. Objetivos	35
4. Objetivos específicos	36
5. Experimental	37
5.1 Síntese dos materiais	37
5.1.1 Reagentes	37
5.1.1.1 Síntese de BiTaO ₄ e BiNbO ₄ puro	37
5.1.1.2 Síntese de BiTaO ₄ e BiNbO ₄ dopados com Cr(III) e Mo (III)	38
5.1.1.3 Reações de fotólise	38
5.1.2 Procedimento de síntese de BiNbO₄ e BiTaO₄	39
5.1.3 Dopagem de BiNbO ₄ e BiTaO ₄ com cátions metálicos cromo (III) e molibdênio (V)	41
5.1.4 Fotodeposição de platina	42

5.2 Caracterização dos materiais	43
5.2.1 Termogravimetria e Análise Térmica diferencial	43
5.2.2 Difractometria de raios X (DRX)	43
5.2.3 Espectroscopia de reflectância difusa	43
5.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura	43
5.2.5 Teste fotocatalítico	44
5.2.6 Análise da fase gasosa	44
6. Resultados e discussões	46
6.1 Síntese	46
6.1.1 Termogravimetria (TG) e análise térmica diferencial (DTA)	46
6.2 Caracterização	48
6.2.1 Difração de Raio X	48
6.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura	54
6.2.3 Espectroscopia de reflectância difusa (DRS)	59
6.3 Teste Fotocatalítico	65
7. Conclusões	69
8. Indicadores gerados	71
9. Referências Bibliográficas	72

Capítulo 1

Introdução

O crescimento da população, juntamente com a expansão industrial, leva ao aumento das necessidades energéticas na atualidade, pois a energia cumpre um papel importante nas atividades diárias dos países industrializados e em vias de desenvolvimento. As necessidades energéticas atuais são de $3,85 \times 10^{18}$ J por ano, cujo valor aumenta numa razão de 1% anual nos países desenvolvidos, e 5% por ano nos países emergentes [1].

As principais fontes energéticas provem de recursos naturais não renováveis como o petróleo, gás natural e carvão, responsáveis por 80% da oferta global de energia. O petróleo foi a fonte energética mais importante no século XX e, sem nenhuma dúvida, mantêm-se até hoje [2]. Este modelo atual, que depende da queima de combustíveis fósseis, gera dióxido de carbono e outros gases poluentes que se acumulam na atmosfera dando origem ao efeito estufa intensificado, responsável pelo aumento da temperatura média da superfície da terra.

Apesar de se continuar com a exploração de recursos naturais não renováveis como os combustíveis fósseis devido à distribuição no planeta e pelas suas amplas reservas já comprovadas [1,3], torna-se imprescindível contar com novas fontes energéticas que, diferentemente do petróleo, não produzam danos irreversíveis à natureza e que sejam praticamente inesgotáveis. Nesse sentido, o hidrogênio desponta como uma opção aos combustíveis fósseis, visto que pode ser produzido a partir de fontes renováveis, é não poluente e muito flexível quanto à conversão a diferentes formas de energia, como calor por combustão ou energia elétrica via células a combustível.

Conforme Sherif *et al.* [4], o hidrogênio apresenta algumas características as quais o torna um vetor energético ideal, tais como:

- o hidrogênio pode ser produzido e convertido em eletricidade numa eficiência relativamente alta;
- a matéria prima para a produção de hidrogênio pode ser água, disponível em abundância;
- o hidrogênio pode ser armazenado nas formas líquida, gasosa ou sólida (adsorvido);
- pode ser transportado em longas distâncias pelo uso de gasodutos, navios-tanques ou em veículos ferroviários e rodoviários;
- o hidrogênio como vetor energético é benigno ao meio ambiente.

Embora a combustão de hidrogênio não produza gases de efeito estufa, cerca de 96% do hidrogênio consumido no mundo é gerada a partir de materiais fósseis [5], sendo obtida principalmente a partir da reforma a vapor de hidrocarbonetos como metano e nafta (subprodutos do refino do petróleo). Este processo, além de demandar grande quantidade de energia para ocorrer (a decomposição em hidrogênio ocorre em temperaturas superiores a 700°C), produz uma mistura de monóxido de carbono e hidrogênio. Para que a produção de hidrogênio seja considerada sustentável, é necessário o desenvolvimento de processos que atendam aos seguintes requisitos: que a fonte geradora seja renovável; que não ocorra a produção de poluentes como subprodutos; e que seja um processo economicamente viável.

Atualmente, a principal forma de produção de hidrogênio é através do gás natural de origem fóssil e uma pequena parte, cerca de 4%, pela eletrólise da água, processo caro que demanda grande quantidade de energia. No entanto, um novo processo baseado na fotólise da água com auxílio de um semiconductor vem sendo considerada uma alternativa promissora [6]. O uso de semicondutores fotocatalíticos tem despertado grande interesse após algumas aplicações relevantes envolvendo o semiconductor TiO_2 [7] como, por exemplo, a descoberta de que a água pode ser fotoeletroquimicamente decomposta em hidrogênio e oxigênio usando um semiconductor (TiO_2) sob irradiação UV, com comprimento de onda menor ou igual a 380 nm. Porém a produção de hidrogênio a partir da decomposição da água por fotocatalise heterogênea com TiO_2 e luz solar é baixa devido a fatores como recombinação de cargas e impossibilidade de utilização de radiação visível [8].

Sendo assim, grandes esforços estão sendo concentrados no sentido de desenvolver fotocatalisadores de banda estreita (energia de *band gap*, $E_g < 3,0$ eV) capazes de utilizar luz visível, que é cerca de 43% do espectro da energia solar incidente [9]. Entretanto, sistemas que são suficientemente estáveis e moderadamente eficientes para o uso prático ainda não foram concebidos.

Alguns materiais têm demonstrado fotoatividade sob irradiação de luz visível, porém ainda muito aquém da desejada. Uma alternativa para melhorar a fotoatividade seria sintonizar os níveis eletrônicos do semicondutor (i.e., potenciais de banda e o *band gap* óptico) com variação no tamanho da partícula sem alterar a composição química. Porém, quando dimensões dos cristalitos de partículas de semicondutor caem para um raio crítico, < 10 nm o transporte de carga apresenta comportamento quântico como uma partícula simples na caixa [10]. Como consequência desse confinamento, a energia de *band gap* aumenta, os limiares das bandas de condução e valência se deslocam, resultando em maiores potenciais redox. Deste modo, o uso de um semicondutor quântico pode resultar em aumento da fotoeficiência de um processo fotocatalítico cuja etapa limitante é a transferência de carga.

Em estudos anteriores, Hoffmann e col. [11] conseguiram aumentar em dez vezes a fotoeficiência na produção fotocatalítica de peróxido de hidrogênio com o emprego de Q-ZnO (óxido de zinco quântico), diminuindo o diâmetro de partícula, D_p , de 40 para 2,3 nm. O efeito da redução do tamanho de partícula também foi avaliado na eficiência da fotoiniciação de polimerização de vários monômeros vinílicos empregando Q-CdS (sulfeto de cádmio quântico) como catalisador. O resultado desse estudo constatou que os rendimentos quânticos na formação do polímero usando semicondutores quânticos são muito mais elevados quando comparados ao *bulk* [11]. Recentemente, Silva e col. [12] conseguiram aumentar em até 3,4 vezes a velocidade de produção de hidrogênio a partir da fotoclivagem da água empregando CdS quântico depositado na superfície de CdS (*bulk*) hexagonal.

Os niobatos e tantalatos também despertam grande interesse devido às suas propriedades ferroelétricas, optoeletrônicas e eficiente luminescência. BiTaO_4 é capaz de produzir hidrogênio de água pura sob irradiação UV, mas a atividade fotocatalítica é muito baixa. Em solução aquosa de metanol, BiTaO_4 e BiNbO_4 apresentaram elevada atividade fotocatalítica também sob irradiação

UV [13]. No entanto, a atividade fotocatalítica pode ser melhorada fazendo modificações químicas ou variando as dimensões de partícula, semelhante ao que se observou com Q-ZnO e Q-CdS. O método dos precursores poliméricos permite preparar niobatos e tantalatos a temperaturas mais baixas e obter materiais com dimensões nanométricas [14]. Entretanto, a redução de tamanho de partículas também promove o alargamento da energia de *band gap*, resultando em semicondutores de banda larga (ativação com luz UV).

Uma alternativa para excitar os semicondutores com radiação visível que está sendo avaliada neste trabalho é a dopagem de semicondutores de banda larga com íons de metais de transição, Cr(III) e Mo(V), introduzindo níveis intermediários de energia na zona proibida do semicondutor, a fim de facilitar o transporte de carga, como ilustrado na Figura 1.

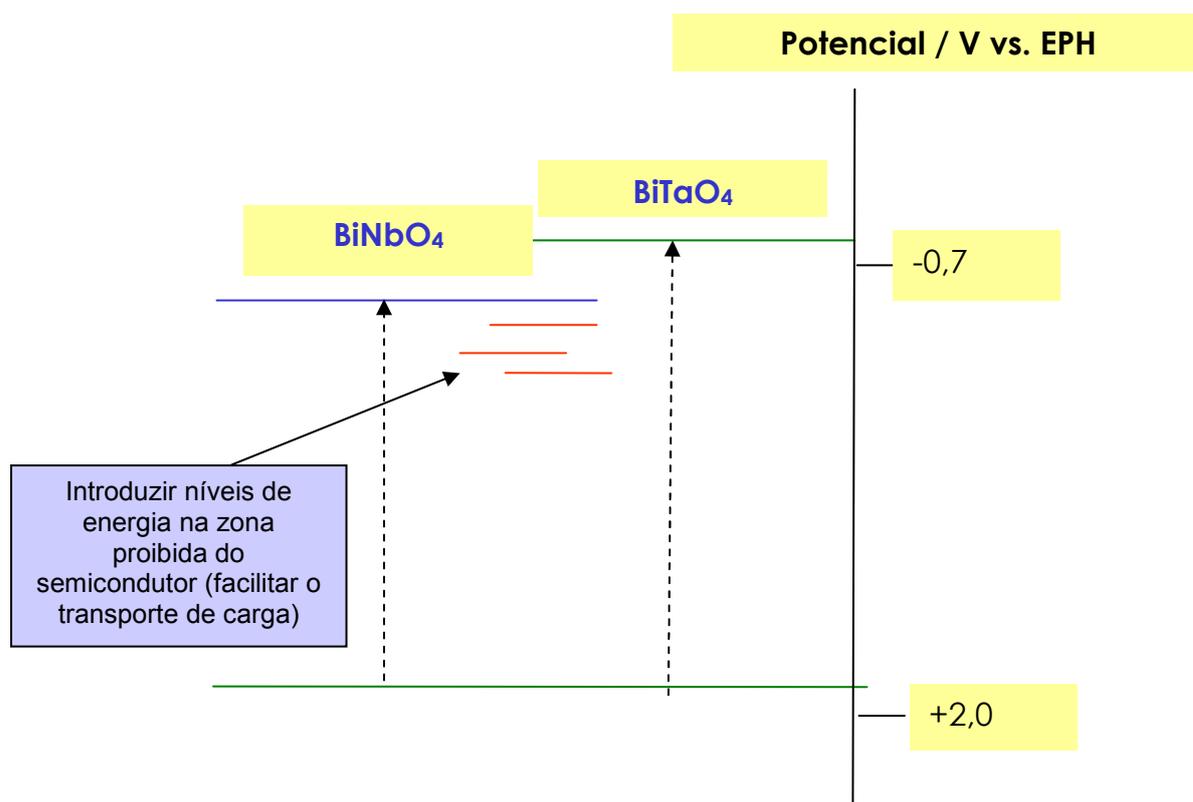


Figura 1. Dopagem de semicondutores com cátions metálicos.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

2.1 Algumas informações sobre o hidrogênio

O hidrogênio é o elemento mais abundante no Universo e o mais leve, sendo também o mais simples da tabela periódica. É conhecido a centenas de anos como um gás que se obtém quando ácido sulfúrico diluído é posto em contato com o ferro, sendo inflamável no ar. Henry Cavendish mostrou que o gás hidrogênio se forma pela ação de ácidos como o clorídrico ou o ácido sulfúrico em contacto com metais como zinco e ferro. Ele também fez explodir misturas deste gás em contato com o ar com faíscas elétricas (1784), e encontrou um produto que parecia “água pura”. Mais tarde Antoine Lavoisier explicou os resultados de Cavendish, e deu ao gás o nome de “hidrogênio”, proveniente do grego “gerador de água” [15].

A Tabela 1 apresenta algumas propriedades do hidrogênio no estado gasoso [15,16].

Na terra não existe o hidrogênio livre, estando sempre associado a outros elementos e para ser obtido “puro” é necessário gastar energia de uma fonte primária na dissociação. Portanto, para o emprego de hidrogênio como combustível é necessário extraí-lo de sua fonte de origem (petróleo, água, biomassa, entre outras), o que implica em gasto de energia. Sendo assim, o hidrogênio não é uma fonte primária de energia, mas sim, uma fonte intermediária, por isso não deve ser referido como uma fonte energética, pois é apenas um vetor energético, isto é, uma moeda de troca.

Apresenta como vantagens o seu alto poder calorífico, não toxicidade e elevada reatividade. Quando submetido à combustão na presença de oxigênio, os únicos produtos são água e calor. Já quando a combustão ocorre na

presença de ar, constituído por cerca de 78% de nitrogênio e 21% de oxigênio, são produzidos alguns óxidos de nitrogênio (NO_x) como subprodutos [17]. Ainda assim, a combustão de hidrogênio com ar produz menos poluentes atmosféricos que os combustíveis fósseis.

Além disso, as tecnologias existentes atualmente para uso do hidrogênio como fonte de energia não lhe conferem competitividade frente aos combustíveis fósseis. Portanto, é indispensável o desenvolvimento de atividades de pesquisa e desenvolvimento tecnológico para conferir sustentabilidade à nova economia baseada no hidrogênio.

Tabela 1. Principais propriedades do hidrogênio [15,16]

Propriedade	Valor
<i>Massa molar (g mol^{-1})</i>	2,02
<i>Ponto de ebulição, °C</i>	-252,70
<i>Temperatura crítica, °C</i>	-240,15
<i>Densidade^a, kg m^{-3}</i>	0.0838
<i>Calor de combustão, kJ g^{-1}</i>	120
<i>Viscosidade a CNTP, $\text{g m}^{-1} \text{s}^{-1}$</i>	$8,9 \times 10^{-15}$
<i>Energia mínima para ignição, mJ</i>	0,02
<i>Limite de flamabilidade em ar (vol.%)</i>	4,1-75
<i>Limite de detonabilidade em ar (vol.%)</i>	18,3-59
<i>Temperatura de chama, °C</i>	2045
<i>Temperatura de ignição, °C</i>	585
<i>Velocidade de detonação, km s^{-1}</i>	1,48-2,15
<i>Velocidade de chama máxima, m s^{-1}</i>	3,2
<i>Sobrepessão de detonação, bar</i>	1,47
<i>Velocidade de queima a CNTP, cm s^{-1}</i>	265-325
<i>Energia térmica porcentual irradiada, %</i>	~21
<i>Velocidade de liberação do calor, $\text{kJ cm}^{-1} \text{s}^{-1}$</i>	$1,53 \times 10^{-2}$
<i>Energia de explosão, kgTNT m^{-3}</i>	2,00
<i>Coeficiente de difusão a CNTP, $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$</i>	0,61

^a Medido a 1,01 bar e 25 °C

2.1.1 Processos de produção de hidrogênio

A escolha do processo de produção de hidrogênio depende da disponibilidade dos recursos, que incluem gás natural, derivados de petróleo, carvão, água, biomassa, bicomcombustíveis, entre outros [18] e da quantidade e pureza do hidrogênio exigida. Dentre os principais processos de produção de hidrogênio em escala comercial, encontram-se a reforma a vapor de petróleo e gás natural, e a gaseificação do carvão, que juntas correspondem a cerca de 96% da produção total de hidrogênio, além da eletrólise da água, como representado na Figura 2.

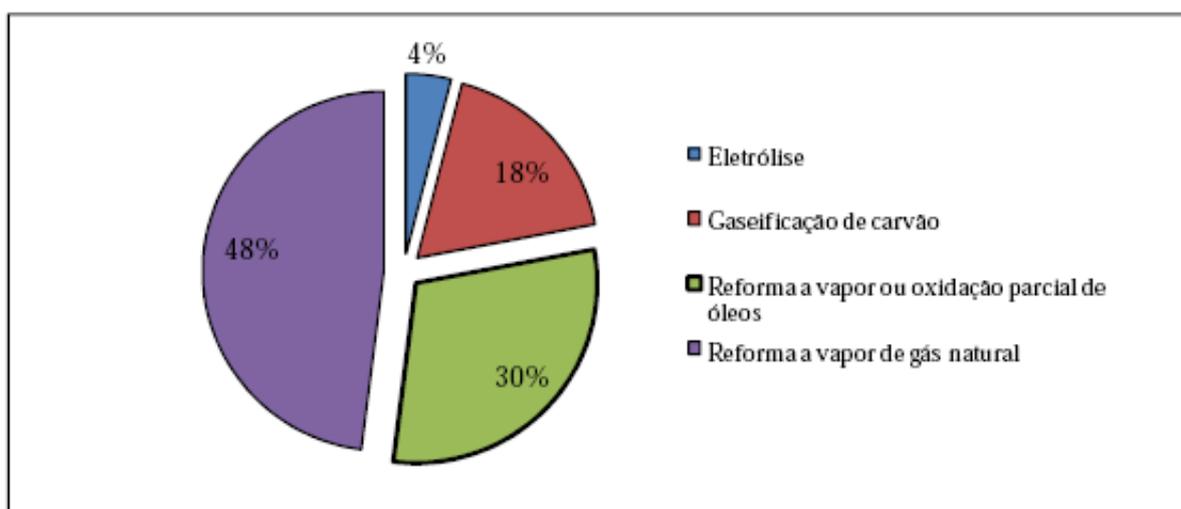


Figura 2. Produção global de hidrogênio por diferentes processos [1]

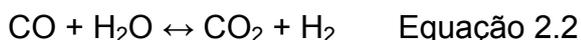
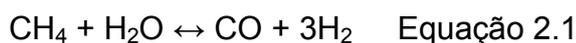
Há muitos estudos concentrados em um grande número de processos para produção de hidrogênio econômico e ambientalmente aceitável. Como exemplo destes processos tem-se a reforma catalítica e gaseificação de biomassa e os processos fotocatalíticos.

2.1.1.1 Reforma a vapor

O gás natural é constituído por uma mistura de hidrocarbonetos leves que, à temperatura ambiente e pressão atmosférica, permanece no estado gasoso [19]. Seu principal componente é o metano (em média de 80 a 90% na

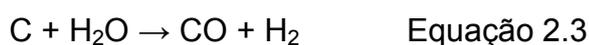
composição), originando-se pela decomposição da matéria orgânica ao longo de milhões de anos [20].

A reforma a vapor de metano é uma reação química desenvolvida em temperaturas entre 700-800°C [20] que emprega vapor d'água e metano, formando H₂, CO e CO₂. A primeira reação é a conversão de metano em CO e H₂ (Equação 2.1), com posterior ocorrência da reação de deslocamento gás-água, ou reação de shift (Equação 2.2) [21].



2.1.1.2 Gaseificação

O hidrogênio pode ser produzido da gaseificação de carvão, com rendimento de 50 a 75%. A etapa inicial consiste na reação do carvão com oxigênio e vapor d'água a elevadas pressões e temperaturas para formar gás de síntese, como apresentado na Equação 2.3. Posteriormente, as impurezas são eliminadas da corrente gasosa produzida. Logo depois, o CO dos produtos gasosos reage com vapor para produzir hidrogênio adicional via reação de shift (Equação 2.2).



O hidrogênio produzido é removido por meio de um sistema de separação e a corrente altamente concentrada de CO₂ pode ser capturada por métodos como absorção química e física, adsorção física e química, destilação a baixa temperatura, membrana de separação de gases, mineralização e biomineralização [21,22]. Porém, por uma questão de sustentabilidade, é desejável produzir hidrogênio a partir de uma fonte renovável de energia.

2.1.1.3 Eletrólise

A produção de hidrogênio por eletrólise é realizada aplicando uma força eletromotriz sobre um sistema químico. O sistema químico é composto por eletrodos separados por um condutor iônico que pode ser líquido (solução eletrolítica ou sal fundido) ou sólido (membranas poliméricas ou óxidos cerâmicos). A força eletromotriz é gerada por uma fonte de tensão externa ao sistema químico. A reação global da eletrólise da água é mostrada a seguir [23]:



Se a fonte de eletricidade for renovável, tal como energia solar ou eólica, o processo se torna mais sustentável e o hidrogênio pode ser produzido com geração negligenciável de poluentes atmosféricos e gases de efeito estufa.

2.1.1.4 Fotocatálise

A fotocatálise, largamente utilizada nos processos de descontaminação ambiental por se tratar de um processo oxidativo avançado (POA), vem despontando como uma nova alternativa para produção de hidrogênio. O processo utiliza energia solar para quebrar as moléculas em seus constituintes, hidrogênio e oxigênio, na presença de um semicondutor, à temperatura ambiente e pressão atmosférica.

Estudos estão sendo realizados no sentido de utilizar a fotocatálise para produção de hidrogênio. O principal objetivo é a obtenção de processos com rendimento elevado e capazes de produzir hidrogênio a partir de radiação solar, sendo assim um processo economicamente viável. As principais linhas de pesquisas têm seu foco na modificação de catalisadores.

A fotocatálise será tratada detalhadamente nesse trabalho.

2.2 Fotocatálise Heterogênea

A fotocatalise heterogênea aplicada à produção de hidrogênio tem sua origem na década de setenta quando pesquisas em células fotoeletroquímicas começaram a ser desenvolvidas com o objetivo de produção de combustíveis a partir de materiais baratos, visando à transformação da energia solar em química.

Em 1972, um trabalho de Fujishima e Honda descreveu a redução e oxidação da água em suspensão de TiO_2 irradiado em uma célula fotoeletroquímica, gerando hidrogênio e oxigênio. A partir desta época, muitas pesquisas foram dedicadas ao entendimento de processos fotocatalíticos voltados a estudar a produção de hidrogênio como um combustível limpo a partir de água utilizando a energia solar [24].

2.2.1 Princípios da fotocatalise

O princípio da fotocatalise heterogênea envolve a ativação de um semicondutor por luz solar ou artificial. Um semicondutor é caracterizado por banda de valência (BV) cheia e banda de condução (BC) vazia sendo a região entre elas chamada de *band gap*. Uma representação esquemática dos níveis de energia de um semicondutor é mostrada na Figura 3. A absorção de fótons com energia superior à energia de *band gap* resulta na promoção de elétrons da banda de valência para a banda de condução com geração concomitante de lacunas (h^+) na banda de valência.

Tanto para o processo de degradação fotocatalítica de poluentes quanto para produção fotocatalítica de hidrogênio é necessário que ocorra a separação de cargas, resultando em pares elétron/vacância foto gerados no semicondutor (Figura 4). No entanto, o papel do par elétron/vacância é diferente nos dois processos. Na purificação fotocatalítica de ar/água, as vacâncias na banda de valência são responsáveis pela indução da decomposição dos contaminantes. A banda de condução desempenha um papel de menor importância neste processo [25]. Por outro lado, quando a

fotocatálise é empregada para produção de hidrogênio, os elétrons da banda de condução se tornam importantes e seu papel é promover a redução de água para formar moléculas de hidrogênio (H_2).

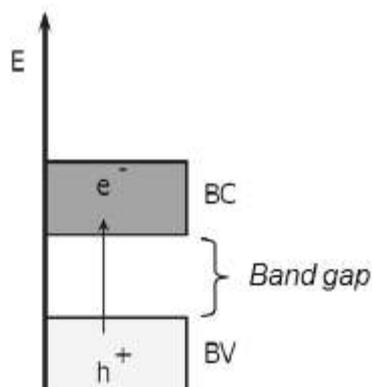


Figura 3. Níveis energéticos de um semicondutor

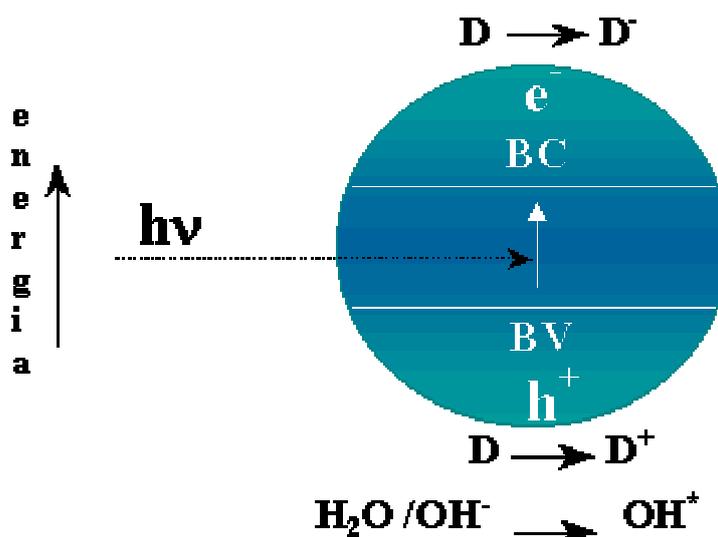


Figura 4. Representação esquemática dos processos primários da fotocatalise heterogênea

Os elétrons e vacâncias fotogerados podem sofrer recombinação interna ou na superfície do semicondutor, provocando a dissipação da energia, que ocorre, muitas vezes, em intervalos de tempo que podem variar entre milissegundos e nanossegundos [26]. No entanto, os elétrons e vacâncias que conseguem migrar para a superfície do semicondutor, sem que ocorra o processo de recombinação, podem, respectivamente, reduzir e oxidar as moléculas adsorvidas na sua superfície. As reações de oxidação e redução são

o mecanismo básico da purificação fotocatalítica de ar/água e da produção fotocatalítica do hidrogênio [26].

2.2.1.1 Decomposição de poluentes

A degradação de compostos orgânicos através de fotocatalise heterogênea ocorre em meios aerados na presença de um semicondutor e de uma fonte luminosa.

Quando um semicondutor é exposto à luz ultravioleta, este é promovido a um estado eletronicamente excitado que se caracteriza pela geração de um par elétron-vacância (e^- , h^+). Desde que a separação de cargas seja eficiente, as vacâncias podem reagir com a H_2O e/ou grupos OH^- na superfície do óxido gerando radicais hidroxil ($\cdot OH$). Devido ao seu alto poder oxidante, os radicais hidroxil oxidam diversos compostos orgânicos até sua completa mineralização [27].

Adicionalmente, os elétrons na banda de condução reduzem o O_2 adsorvido formando radical superóxido, reduzindo a probabilidade de recombinação do par elétron-vacância. Além disso, o radical superóxido pode reagir com o cátion H^+ formando o radical hidroperóxido ou ainda, gerar radicais hidroxil. Alternativamente, os elétrons podem reagir com espécies oxidantes presentes no sistema [28].

Desta forma, através de diferentes mecanismos que envolvem a formação do radical superóxido, as vacâncias fotogeradas ou os radicais $\cdot OH$ formados pela reação das vacâncias com água e/ou grupos OH^- da superfície (Figura 5), diversos compostos tóxicos e nocivos podem ser oxidados por este processo, incluindo fenóis, organoclorados, surfactantes, corantes, compostos farmacêuticos e resíduos agroquímicos.

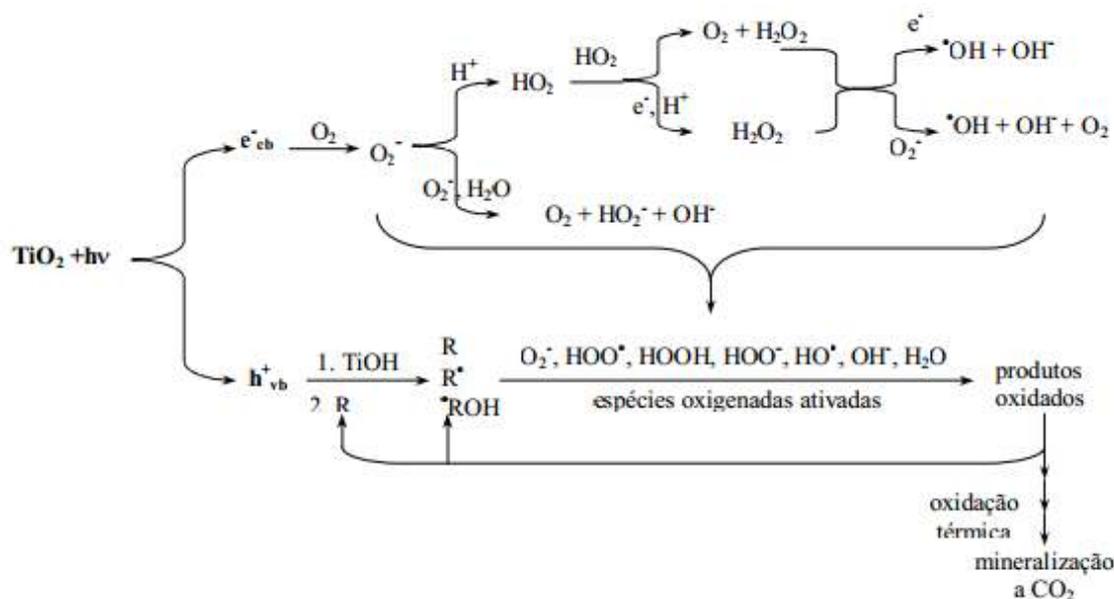


Figura 5. Esquema das possíveis reações químicas envolvidas no processo de degradação fotocatalítica de compostos orgânicos na superfície do TiO₂ [10].

2.2.1.2 Produção de Hidrogênio

A decomposição da água em hidrogênio e oxigênio é uma reação não-espontânea, com variação positiva da energia de Gibbs (Eq. 2.5).



O potencial de oxi-redução correspondente é de -1,23 V, resultante das reações de oxidação e redução (Eqs. 2.6 – 2.9).



Para que ocorra decomposição fotocatalítica da água empregando um semicondutor, é necessário que os potenciais redox das bandas de valência e condução sejam adequados. Ao absorver luz, o semicondutor é excitado,

gerando o par elétron-vacância. Os elétrons da banda de condução (BC) serão usados para reduzir prótons se o potencial de redução for menor que zero, enquanto que a banda de valência (BV) será um receptor de elétrons da água se o potencial desta for maior que 1,23 V. Desta forma, o nível de energia da BC deve ser mais negativo que o nível de energia de redução de H^+ ou H_2O a hidrogênio, enquanto o nível de energia da BV deve ser mais positivo que o nível de energia da oxidação da água ou OH^- , conforme indicado pelas Eqs. 2.7 – 2.10, levando-se em conta o pH do meio [29]. No entanto, elétrons e vacâncias fotogerados podem recombinar-se, liberando a energia investida em forma de calor, ou podem, o que é desejado para fotocatalise, reagir com receptores e doadores de elétrons, respectivamente.

A recombinação das cargas fotogeradas (elétron e vacância) dificulta a ocorrência do processo fotocatalítico. Estes portadores de cargas são extremamente instáveis e a recombinação de cargas pode ocorrer rapidamente. Na tentativa de minimizar esses problemas, muitos grupos de pesquisas têm investido no estudo de maneiras a contorná-los. A adição de compostos orgânicos ou sais inorgânicos para atuarem como agentes de sacrifício, impedindo a rápida recombinação do par e^-/h^+ foi uma das alternativas encontradas [30,31,32].

Considerando que 1 eV é a energia de um elétron com potencial elétrico de 1 Volt, a energia mínima do fóton requerida para que a reação de fotodecomposição da água ocorra é de 1,23 eV \approx 1000 nm, que corresponde ao infravermelho próximo. Deste modo, a energia necessária para decomposição fotocatalítica da água pode ser encontrada na radiação solar. Isso demonstra que a água pode ser decomposta em hidrogênio e oxigênio usando luz UV-visível-NIR, sem a necessidade de aplicação de uma voltagem externa.

A fotoeletrolise da água foi realizada pela primeira vez empregando um sistema em que o TiO_2 (rutilo) [33,34], foi conectado a um contra-eletrodo de platina e exposto à luz ultra-violeta (< 400 nm). Quando a superfície do eletrodo de TiO_2 foi iluminado, os elétrons fluíram para o contra-eletrodo de platina através de um circuito externo. A direção da corrente mostrou que uma reação de oxidação (produção de gás oxigênio) ocorreu no eletrodo de TiO_2 e uma

reação de redução (produção de gás hidrogênio) ocorreu no eletrodo de Pt, como está esquematizado na Figura 6.

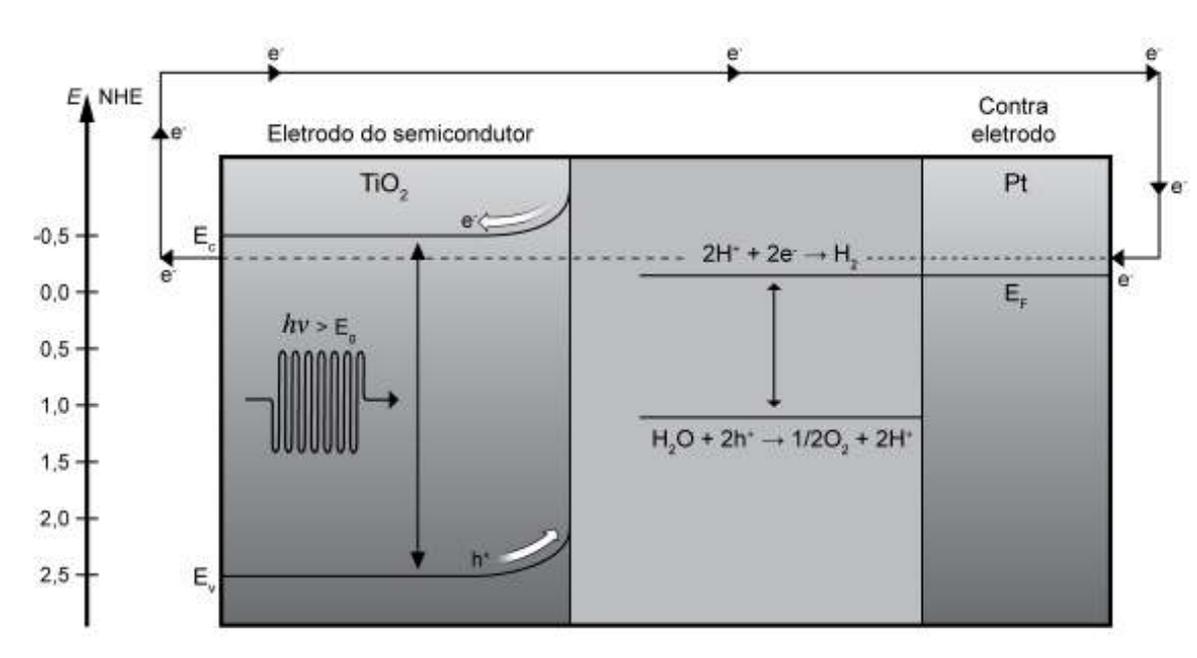


Figura 6: Princípio de funcionamento de uma célula fotoeletroquímica que gera hidrogênio através da foto-decomposição da água.

O desenvolvimento de sistemas fotoquímicos empregados na decomposição da molécula de água em hidrogênio e oxigênio foi feito com base no sistema fotoeletroquímico ilustrado na Figura 6. O trabalho pioneiro de Fujishima e Honda [33] descreveu a oxidação da água em suspensão de TiO_2 irradiado em uma célula fotoeletroquímica, gerando hidrogênio e oxigênio, tendo TiO_2 como fotoanodo e platina como fotocátodo. Uma partícula semicondutora com uma pequena quantidade de platina depositada, ou outro metal adequado, é essencialmente uma célula fotoeletroquímica em miniatura, onde a água é oxidada a oxigênio molecular na parte exposta do semicondutor, enquanto que na superfície de nanopartículas de platina (co-catalisador) ocorre a redução de prótons a hidrogênio molecular, resultando na decomposição fotocatalítica da água, conforme demonstrado na Figura 7. Quando um metal é depositado sobre semicondutores, a migração de elétrons excitados do semicondutor para o metal ocorre até os dois níveis de Fermi estiverem alinhados. A barreira de Schottky [35,36] formada na interface entre o metal e o semicondutor pode servir como uma armadilha eletrônica impedindo

recombinação de cargas elétron-vacância, o que aumenta a eficiência da reação fotocatalítica. Simultaneamente, o metal é importante por causa de sua própria atividade catalítica. Os metais depositados em semicondutores servem também como sítio ativo para a produção de H_2 , em que os elétrons presos são transferidos para os prótons resultantes de reações de hidrólise de superfície de óxidos e sulfetos semicondutores para produzir H_2 . Desta maneira, a atividade fotocatalítica é fortemente dependente do tipo de metal depositado na superfície do semicondutor.

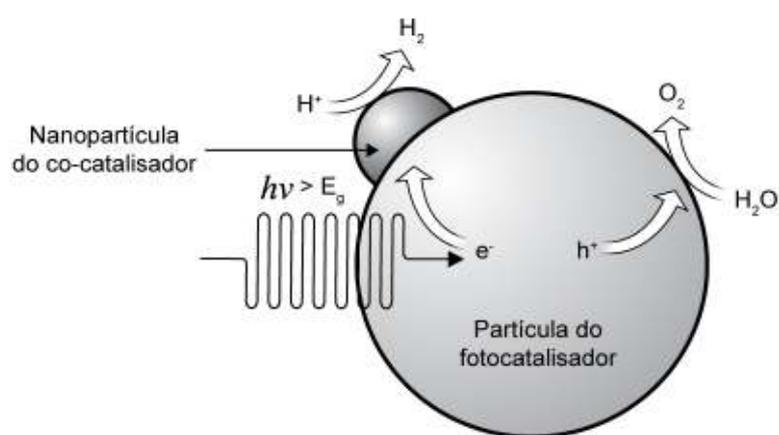


Figura 7: Representação esquemática da decomposição fotocatalítica da água sobre uma partícula de semicondutor associada à nanopartícula de metal.

Em meio neutro ou básico, os íons hidrogênio reduzidos no contra-eletrodo tem origem nas reações de hidrólise de superfície do óxido metálico suspenso em água, por exemplo, no TiO_2 , os sítios hidrolisados são os fragmentos titanol ($>TiOH$). Os grupos hidroxil na superfície de TiO_2 estão envolvidos em um equilíbrio ácido-base como mostram as Equações 2.11 e 2.12.



A grande maioria dos estudos nessa área utiliza o TiO_2 como fotocatalisador. No entanto, a maior desvantagem do TiO_2 é sua inability para absorver luz visível. Visto que a radiação solar é composta de cerca de

43% de luz visível, um fotocatalisador ativo nesta faixa do espectro capaz de conduzir a reação anódica de oxidação de água e catódica de redução da água é altamente desejável para melhor aproveitamento da energia solar. No momento, o maior desafio nesta área é projetar fotocatalisadores que tenham potenciais de banda adequados para conduzir essa reação, mas que sejam ativos com luz visível.

2.2.2 Sistema Fotocatalítico

Uma reação fotocatalítica heterogênea somente pode ocorrer na presença de um fotocatalisador e de uma fonte luminosa, sendo estes os elementos principais de um sistema fotocatalítico. O arranjo destes elementos é bastante flexível, existindo reatores com diversas geometrias.

2.2.2.1 Propriedades Físico-Químicas do Fotocatalisador

As propriedades físico-químicas de um fotocatalisador devem apresentar características semelhantes a um catalisador convencional, visto que o fenômeno da fotocatalise também ocorre na superfície do material. A acessibilidade da superfície catalítica aos reagentes é de importância considerável na seleção dos materiais sólidos que têm que funcionar para reações heterogêneas. Para um dado catalisador, quanto maior a superfície disponível para os reagentes, melhor será a interação com os produtos. Apenas uma pequena fração da área da superfície determinada por técnicas físicas é quimicamente ativa. Porém, esta não é a única propriedade física que determina a extensão de adsorção e também da reação. Outra propriedade importante é a estrutura de poro. Apesar de contribuir para a área superficial, deve ser vista como um fator separado, pois devido aos métodos de preparação do catalisador, a distribuição do tamanho de poros pode ser tal que parte da superfície do catalisador se torne inacessível à molécula de grande diâmetro [37].

2.2.2.2 Reatores

Para uma boa eficiência do processo fotocatalítico, a configuração do reator é de suma importância. Um desafio chave para o sistema ter aplicabilidade industrial está no fato de propiciar o desenvolvimento de reatores que garantam uma distribuição de luz em toda a superfície do reator e conseguir elevadas áreas superficiais para o catalisador [38]

A distribuição da irradiação da luz é determinada através de fatores como [39]:

- Tipo de lâmpada;
- Geometria do sistema reator-lâmpada;
- Propriedades óticas do meio;
- Natureza das paredes do reator;
- Posicionamento apropriado da fonte de irradiação

A configuração do catalisador dentro do reator, em suspensão ou imobilizado, é um fator fundamental no desenvolvimento de um processo viável. O uso de catalisadores em suspensão no meio catalítico melhora eficiência do processo, pois diminui consideravelmente as limitações quanto à transferência de massa, além de propiciar uma melhor área catalítica superficial exposta à radiação. Porém, este sistema não apresenta viabilidade industrial, pela necessidade de remoção do catalisador e conseqüentemente, aumento de custos do sistema. Por outro lado, para experimentos laboratoriais este sistema é muito utilizado [40].

2.2.2.3 Radiação Luminosa

A radiação é definida com base no fotocatalisador utilizado, pois o comprimento de onda deve ser tal que forneça a energia mínima para promoção de elétrons da banda de valência para banda de condução, e esta energia mínima varia de um catalisador para outro. Desta forma, encontra-se na literatura diversos tipos de sistemas fotocatalíticos com iluminação artificial ultravioleta [41,42] e solar [43,44,45,46], sendo que este último vem sendo

mais amplamente estudado nos últimos anos devido às pesquisas em semicondutores capazes de aproveitar a energia proveniente da radiação solar.

2.3 Semicondutores BiNbO₄ e BiTaO₄

Os niobatos e tantalatos despertam grande interesse devido às suas propriedades ferroelétricas, optoeletrônicas e eficiente luminescência. BiTaO₄ e BiNbO₄ pertencem à família dos compostos A³⁺B⁵⁺O₄, consistindo de octaedros TaO₆ ou NbO₆ com energia de *band gap* em torno de 2,7 eV [47] e atividade na fotoclivagem da água que pode ser melhorada [48].

Embora as energias de *band gap* (2,6 – 2,7 eV) e estruturas de banda (potencias de redução das bandas de valência ~ +2,0 V e condução, -0,6 a -0,8 V) sejam adequadas (Figura 8), a fotocatalise não é observada sob irradiação de luz visível, provavelmente, devido à baixa intensidade de absorção.

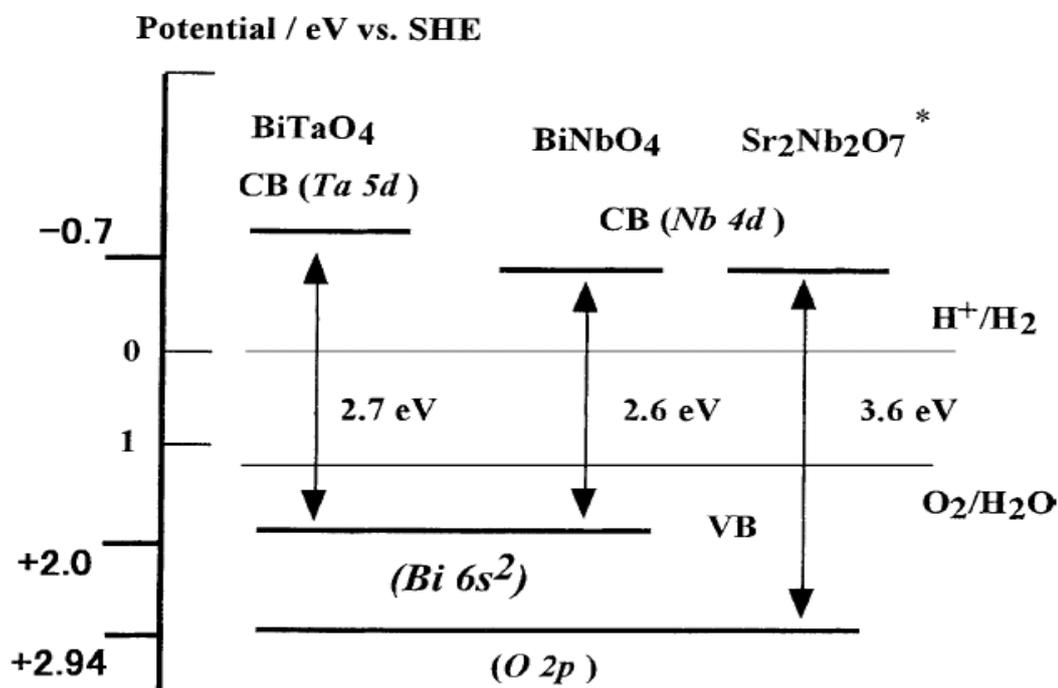


Figura 8. Estrutura de bandas de BiTaO₄ e BiNbO₄ sintetizados pelo método de reação no estado sólido. [48]

BiTaO₄ e BiNbO₄ são isoestruturais e ambos podem cristalizar de duas formas: triclinica, conhecida como a estrutura tipo β, de alta temperatura, e

ortorrômbica, denominada tipo α , de baixa temperatura, como pode ser visto na Figura 9.

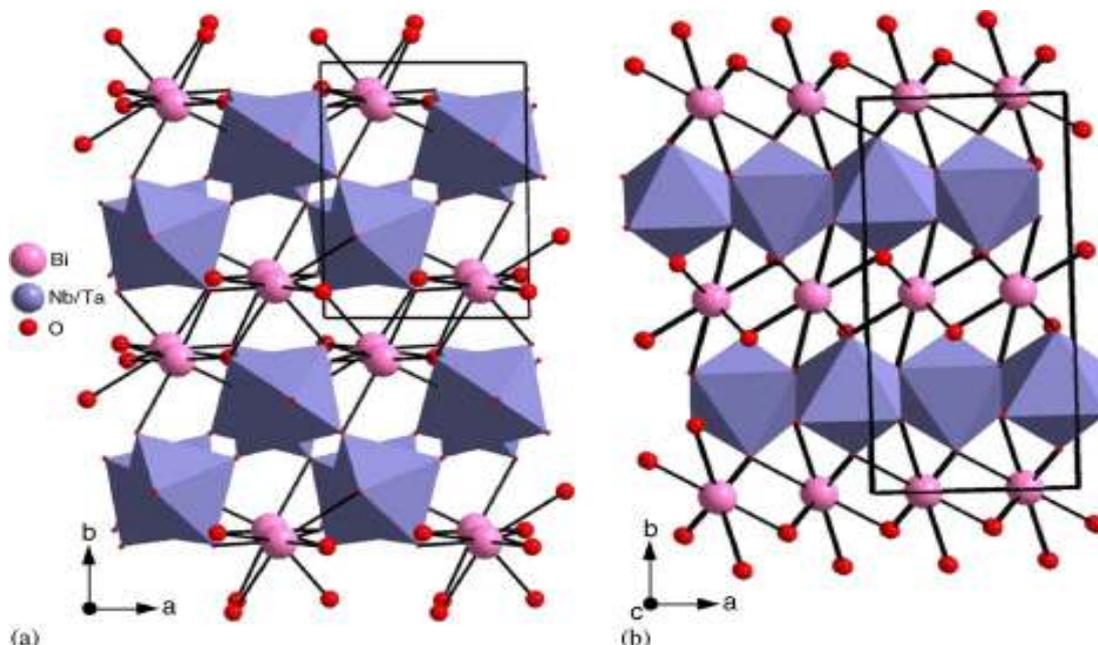


Figura 9. Estrutura cristalina de Bi(Nb/Ta)O₄ ao longo do plano cristalográfico 001: (a) forma triclínica e (b) forma ortorrômbica [49].

A atividade fotocatalítica também pode ser alterada através da adição de cátions metálicos ao óxido semiconductor. Estudos realizados por Zang *et al.*, 2009 [50], avaliaram a dopagem de BiTaO₄ com cobre, sintetizado pelo método de reação no estado sólido e revelaram uma redução na energia de *band gap*, atribuída a transferência de carga que ocorre dos níveis doadores formados por Cu 3d para a banda de condução do óxido dopado. Assim, BiTaO₄ dopado com cobre demonstrou ser um fotocatalisador eficiente na decomposição fotocatalítica da água sob irradiação de luz visível e ultravioleta.

Logo, uma alternativa para excitar os semicondutores com radiação visível que está sendo avaliada é a dopagem de semicondutores de banda larga com íons de metais de transição, Cr(III) e Mo(V), introduzindo níveis intermediários de energia na zona proibida do semiconductor.

2.4 Processo de síntese

Tradicionalmente, BiTaO_4 e BiNbO_4 são preparados pelo método de reação no estado sólido. O niobato sofre transformação irreversível da estrutura ortorrômbica para a triclinica a $1020\text{ }^\circ\text{C}$, enquanto que a transição do tantalato ocorre a $1150\text{ }^\circ\text{C}$ [51]. No entanto, métodos alternativos, tais como combustão, método dos precursores poliméricos, síntese hidrotérmica e a co-precipitação, apresentam diversas vantagens quando empregados na síntese de óxidos e comparados à reação no estado sólido, como, por exemplo, a obtenção de partículas nanométricas e boa homogeneidade na composição, além de diminuir o custo energético, uma vez que esses métodos geralmente empregam temperaturas brandas [14].

Neste trabalho as sínteses foram realizadas utilizando-se o método dos precursores poliméricos.

2.4.1 Método dos precursores poliméricos

O método de precursores poliméricos vem se popularizando nos últimos anos, pois as rotas baseiam-se em soluções aquosas, assim surge como uma alternativa promissora por não serem agressivas ao meio ambiente e consumirem menos energia em comparação às técnicas convencionais como as de reação do estado sólido [52].

O princípio da rota dos precursores poliméricos é descrito na Figura 10. De acordo com Rangel *et al.* (2008) [53], a primeira etapa do processo de preparação do precursor polimérico é a obtenção de complexos estáveis, do tipo quelato, tal como os formados entre o ácido cítrico (AC) e metal. Muitos dos complexos formados entre o AC e o metal são solúveis e estáveis em uma mistura de etilenoglicol (EG) e água. A esterificação do AC ocorre facilmente na presença de EG em temperaturas em torno de $100\text{ }^\circ\text{C}$. O contínuo aquecimento da solução com evaporação do excesso de etilenoglicol promove poliesterificação, produzindo uma resina polimérica. O método Pechini (1967) [54] minimiza um dos problemas mais importantes que é a homogeneidade dos

metais na resina polimérica, pois, seu princípio consiste na obtenção de uma resina polimérica, na qual os cátions estão uniformemente distribuídos.

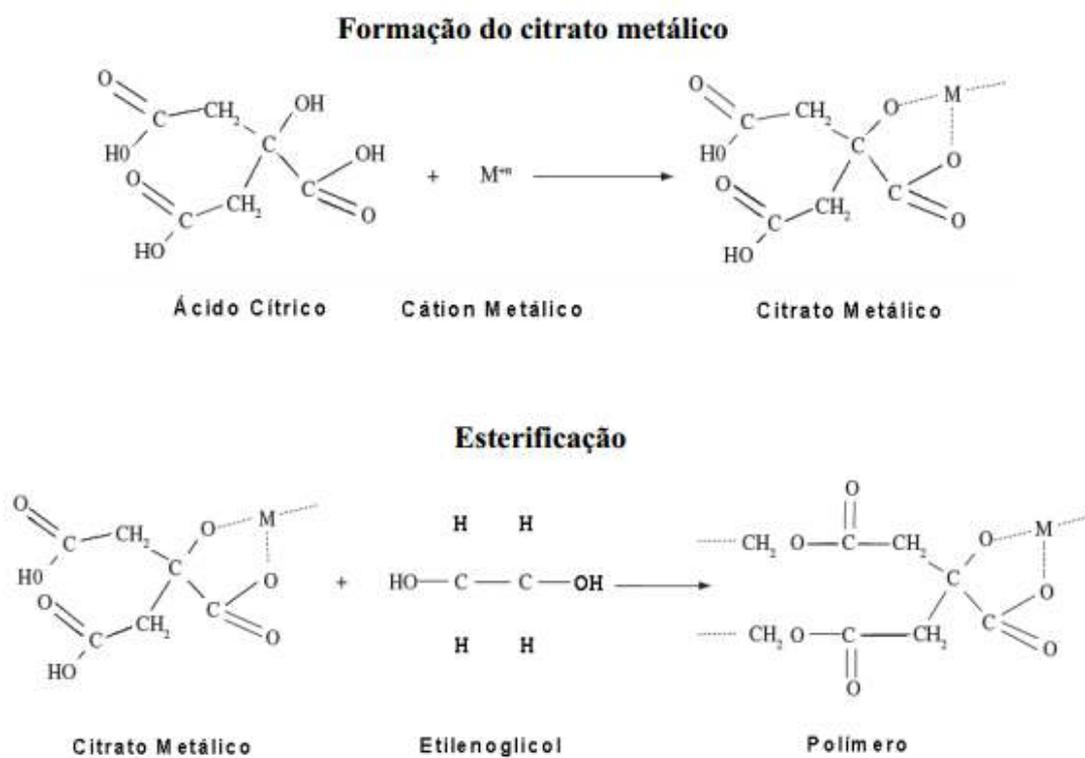


Figura 10. Representação esquemática do método dos precursores poliméricos

A calcinação é realizada para eliminação dos constituintes orgânicos e obtenção da fase desejada.

Capítulo 3

Objetivos

O presente trabalho visa a preparação, caracterização e avaliação da atividade fotocatalítica de materiais com propriedades semicondutoras, a base de niobato e tantalato de bismuto dopados com cátions metálicos, Cr(III) e Mo(V), capazes de atuar como fotocatalisadores na geração de hidrogênio a partir da clivagem da molécula de água sob ação de luz visível, usando como doador de elétrons álcool isopropílico.

Capítulo 4

Objetivos específicos

1. Preparar materiais com dimensões nanométricas a base de niobato e tantalato de bismuto dopados com Cr(III) e Mo(V);
2. Caracterizar os precursores e fotocatalisadores por DRX, MEV, TGA-DSC, DRS.
3. Determinar as energias de *band gap*;
4. Avaliar a atividade fotocatalítica de niobato e tantalato de bismuto puros e com diferentes concentrações dos dopantes na decomposição fotocatalítica da água em presença de álcool isopropílico e assistida por luz visível.

Capítulo 5

Experimental

Este capítulo destina-se à descrição da parte experimental empregada no desenvolvimento do trabalho, o detalhamento da metodologia utilizada para a síntese e caracterização dos fotocatalisadores, bem como a identificação dos produtos de interesse. O trabalho foi realizado no Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento em Química (LPQ) do Instituto de Química da Universidade Federal da Bahia (UFBA) coordenado pelo Prof. Jailson Bittencourt de Andrade. Os difratogramas de raios X foram obtidos no Departamento de Química Geral e Inorgânica do Instituto de Química da UFBA. Os espectros de reflectância difusa (DRS), as curvas termogravimétricas (TG) e de análise térmica diferencial (DTA) foram obtidos no Laboratório de Catálise (LABCAT) do Instituto de Química da UFBA coordenado pela Prof^a. Heloysa Martins. E as medidas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas no Laboratório Multi-Usuário de Microscopia Eletrônica da UFBA (LAMUME).

Para este trabalho foram escolhidos os seguintes materiais para estudo:

- BiTaO_4 e BiNbO_4 puros;
- BiTaO_4 e BiNbO_4 dopados com Cr(III) e Mo(V) nas concentrações de 1, 2, 3 e 4% (mol/mol).

5.1 Síntese dos materiais

5.1.1 Reagentes

5.1.1.1 Síntese de BiTaO_4 e BiNbO_4 puros

Tabela 2. Reagentes utilizados na síntese de BiTaO₄ e BiNbO₄ puros

Reagentes	Fórmula molecular	Pureza	Marca
Etilenoglicol	C ₂ H ₆ O ₂	97,5%	NUCLEAR
Ácido cítrico	C ₆ H ₈ O ₇	≥99,5	SIGMA ALDRICH
Pentacloreto de tântalo	TaCl ₅	99,8%	SIGMA ALDRICH
Complexo amoniacal hidratado de nióbio (CAONb)	C ₄ H ₄ NNbO ₉ . xH ₂ O	99,99%	SIGMA ALDRICH
Citrato de bismuto	C ₆ H ₅ BiO ₇	99,99%	SIGMA ALDRICH

5.1.1.2 Síntese de BiTaO₄ e BiNbO₄ dopados com Cr(III) e Mo(V)

A dopagem de BiTaO₄ e BiNbO₄ com os metais cromo(III) e molibdênio(V), foi realizada empregando os mesmos reagentes da síntese de BiTaO₄ e BiNbO₄ puros com a adição de nitrato de cromo e o molibdato de amônio na suspensão de partida.

Tabela 3. Reagentes utilizados na síntese de BiTaO₄ e BiNbO₄ com Cr(III) e Mo(V)

Reagentes	Fórmula molecular	Pureza	Marca
Nitrato de Cromo	Cr(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	99%	SIGMA ALDRICH
Molibdato de amônio	H ₂₄ Mo ₇ N ₆ O ₂₄ .4H ₂ O	99,98%	SIGMA ALDRICH

5.1.1.3 Reações de fotólise

Tabela 4. Reagentes utilizados nas reações de fotólise

Reagentes	Fórmula molecular	Pureza	Marca	Concentração
Ácido hexacloplátinico	H ₂ PtCl ₆ .6H ₂ O	-	SIGMA ALDRICH	8%(m/m)
Álcool isopropílico	C ₃ H ₈ O	≥ 99,8%	SIGMA ALDRICH	100%
Água deionizada	H ₂ O	Resistividade 18,2 MΩ cm	-	-
Hidróxido de sódio	NaOH	99%	MERCK	1 mol.L ⁻¹

5.1.2 Procedimento de síntese de BiNbO₄ e BiTaO₄ puros

BiTaO₄ e BiNbO₄ puros foram preparados a partir de quantidades estequiométricas de citrato de bismuto e pentacloreto de tântalo anidro ou oxalato amoniaco de nióbio(V) hidratado, respectivamente.

O procedimento para todas as sínteses consistiu na dispersão dos precursores em uma mistura de ácido cítrico (m = 3,5 g) e etilenoglicol (V = 5 mL), cuja relação molar do metal, ácido cítrico e etilenoglicol, em todos os casos, foi de 1:4:16, respectivamente. Essa mistura foi aquecida a 80°C para facilitar a dispersão e, em seguida, a temperatura foi elevada até 120°C e mantida sob agitação constante até a formação do gel citrato.

Uma amostra do gel citrato foi separada para investigação da temperatura de polimerização empregando técnicas termoanalíticas, termogravimetria (TG) e análise térmica diferencial (DTA), cujas especificações dos equipamentos utilizados encontram-se descritas no item 5.2.1. Após identificação da temperatura de polimerização, o restante do gel citrato foi polimerizado, em seguida, o polímero foi triturado, fracionado e calcinado a diferentes temperaturas (400°C, 600 °C e 800°C para o BiTaO₄ e 600°C, 700°C e 800°C para o BiNbO₄) usando uma mufla modelo EDG 3P-S 3000 da EDG equipamentos.

A Figura 11 ilustra as etapas de síntese que consistem do preparo da suspensão de partida, seguido da formação do gel citrato que foi posteriormente polimerizado e calcinado.

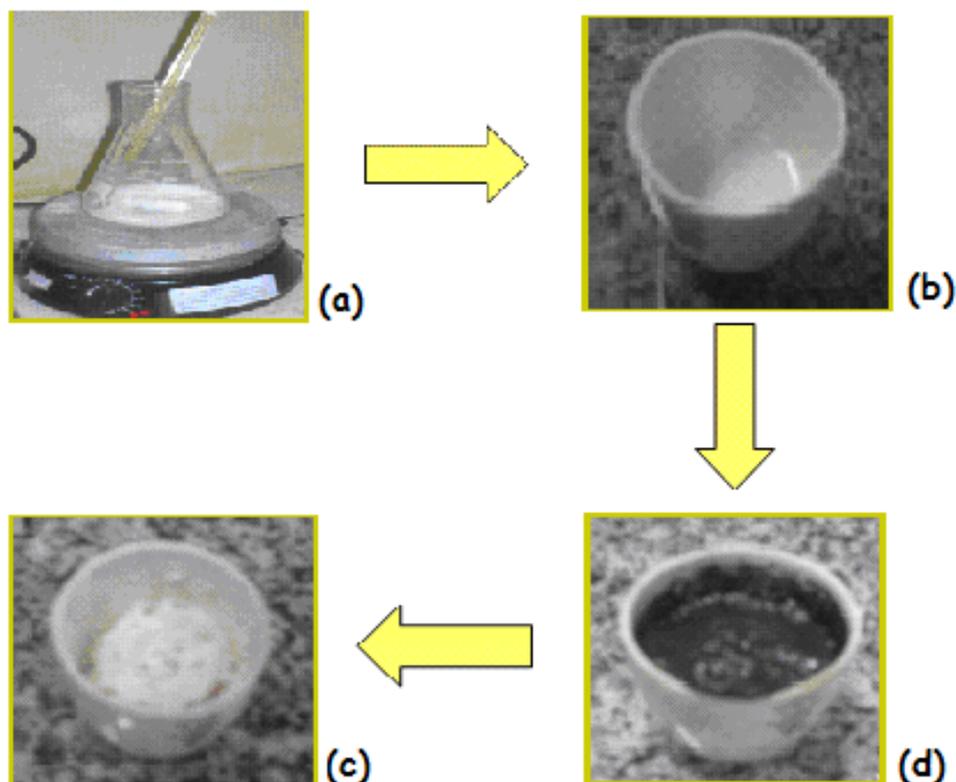


Figura 11. Ilustração das etapas de síntese dos óxidos: Suspensão de partida (a), gel citrato (b), material polimerizado (c) e material calcinado (d).

Na Tabela 5 consta a composição de partida para a síntese de BiTaO_4 e BiNbO_4 puros e o esquema completo da síntese dos óxidos está ilustrado no fluxograma da Figura 12.

Tabela 5. Composição das suspensões de partida para síntese de BiTaO_4 e BiNbO_4 puros

BiNbO_4		BiTaO_4	
Precursor	Massa (g)	Precursor	Massa (g)
CAONb	0,951	TaCl ₅	0,7891
Citrato de Bismuto	1,0879	Citrato de Bismuto	0,877

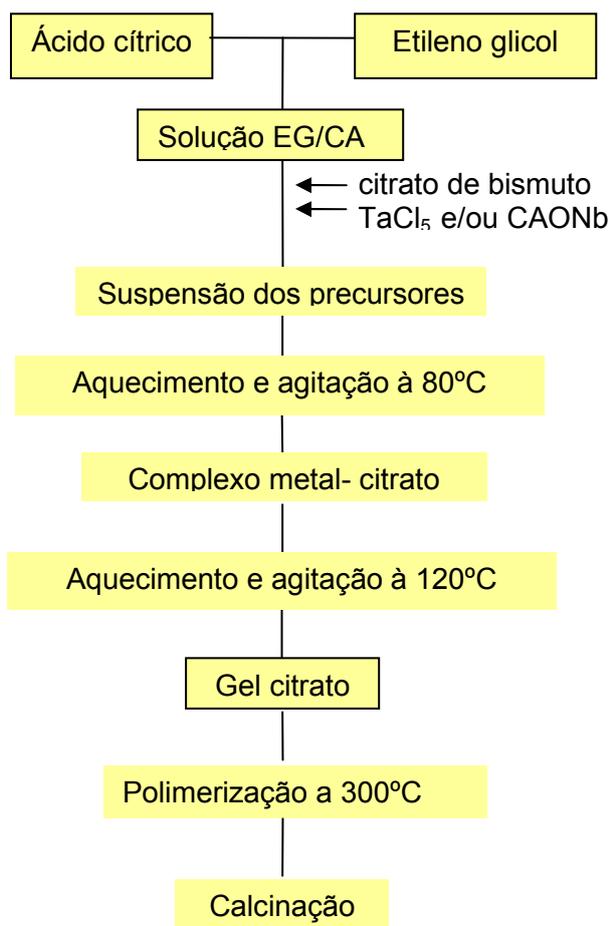


Figura 12. Procedimento da síntese dos óxidos BiTaO₄ e BiNbO₄

5.1.3 Dopagem de BiNbO₄ e BiTaO₄ com cátions metálicos cromo(III) e molibdênio(V)

A dopagem de BiNbO₄ e BiTaO₄ com os metais cromo(III) e molibdênio(V) foi realizada introduzindo na suspensão de partida nitrato de cromo(III) e molibdato de amônio, respectivamente, empregando o mesmo procedimento da síntese de BiTaO₄ e BiNbO₄ puros. Em todos os casos a dopagem foi feita com 1, 2, 3 e 4% (mol/mol) do metal e as composições das suspensões de partida dos óxidos BiTaO₄ e BiNbO₄ dopados estão descritas na Tabela 6.

Tabela 6. Composição das suspensões de partida para síntese de BiTaO_4 e BiNbO_4 dopados com os cátions metálicos cromo (III) e molibdênio (V).

Dopagem com cromo – BiNbO_4	1%	2%	3%	4%
Precursor	x=0,01	x=0,02	x=0,03	x=0,04
	Massa (g)			
CAONb	0,9415	0,932	0,9225	0,913
$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	0,0109	0,0219	0,0328	0,0437
Citrato de Bismuto	1,0879	1,0879	1,0879	1,0879
Dopagem com molibdênio - BiNbO_4	1%	2%	3%	4%
Precursor	x=0,01	x=0,02	x=0,03	x=0,04
	Massa (g)			
CAONb	0,9415	0,932	0,9225	0,913
$\text{H}_{24}\text{Mo}_7\text{N}_6\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0,0338	0,0676	0,1013	0,1351
Citrato de Bismuto	1,0879	1,0879	1,0879	1,0879
Dopagem com cromo – BiTaO_4	1%	2%	3%	4%
Precursor	x=0,01	x=0,02	x=0,03	x=0,04
	Massa (g)			
TaCl_5	0,7812	0,7733	0,7654	0,7575
$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	0,0088	0,0176	0,0264	0,0352
Citrato de Bismuto	0,877	0,877	0,877	0,877
Dopagem com molibdênio – BiTaO_4	1%	2%	3%	4%
Precursor	x=0,01	x=0,02	x=0,03	x=0,04
	Massa (g)			
TaCl_5	0,7812	0,7733	0,7654	0,7575
$\text{H}_{24}\text{Mo}_7\text{N}_6\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0,0272	0,0545	0,0817	0,1089
Citrato de Bismuto	0,877	0,877	0,877	0,877

5.1.4 Fotodeposição de platina

A deposição de platina na superfície dos fotocatalisadores foi feita *in situ* durante a própria reação fotocatalítica, com a redução de $\text{Pt}(\text{IV})$ do ácido hexacloroplatínico a Pt^0 . O volume adicionado de $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ foi de 40 μL a 8% (m/m), o suficiente para obter uma deposição de 0,3 % (m/m) de platina, que é apontado em estudos anteriores [55] como a configuração que apresenta melhor atividade em testes semelhantes utilizando Pt/TiO_2 como fotocatalisador.

5.2 Caracterização dos materiais

5.2.1 Termogravimetria e Análise Térmica diferencial

As análises de termogravimetria (TG) e análise térmica diferencial (DTA) foram realizadas em uma termobalança TG-50 e DTA-50, respectivamente, ambos da Shimadzu. A taxa de aquecimento usada foi de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ sob atmosfera de ar sintético com fluxo de 50 mL min^{-1} .

5.2.2 Difractometria de raios X (DRX)

Os dados de difração de raio X para este trabalho foram obtidos num difratômetro Shimadzu XRD-6000. As condições de operação estão descritas na Tabela 7.

Tabela 7. Condições de operação do DRX

<i>Parâmetros</i>	<i>Condições</i>
Radiação	$\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ com filtro de Ni
Velocidade de varredura	$2^{\circ} 2\theta/\text{min}$
Voltagem do tubo	35 kV
Corrente desenvolvida no tubo	15 mA
Faixa de observação	$5 - 80^{\circ}$

5.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

As imagens de microscopia eletrônica de varredura foram coletadas usando um microscópio JEOL T330 com faixa de voltagem de 15 a 30 kV.

5.2.4 Espectroscopia de reflectância difusa

Os espectros de reflectância difusa na região do UV-Vis foram coletados em um espectrofotômetro Thermo Scientific Evolution 600 UV-vis e BaSO_4 foi usado como branco.

5.2.5 Teste fotocatalítico

As reações de fotólise para produção de gás hidrogênio a partir de solução aquosa de álcool isopropílico foram conduzidas de maneira idêntica para os fotocatalisadores BiTaO₄ e BiNbO₄ e dopados com os cátions metálicos. Utilizou-se uma massa de 120 mg do fotocatalisador em 60 mL de solução aquosa de álcool isopropílico 30% com adição de 40 µL de ácido hexacloroplatínico 8%. As reações fotocatalíticas foram inicialmente realizadas em meio ácido e meio básico. O pH que apresentou os melhores resultados foi 9,5, sendo então ajustado com solução de NaOH 1 mol L⁻¹. A mistura foi confinada em um reator com entrada e saída de gás, conectadas em linha a um cromatógrafo, para a retirada de alíquotas com auxílio de uma bomba de gás SCHARZER, modelo PN SP625EC. Antes do início da irradiação, o sistema foi purgado com argônio ultrapuro por 30 minutos a fim de eliminar o ar atmosférico para que a reação aconteça em meio anaeróbico. Oxigênio deve ser removido do meio visto que concorre com a água na reação com elétrons fotogerados para formar radicais superóxido, e evita também a reação de retorno por recombinação com o hidrogênio para formar água. As reações fotocatalíticas foram conduzidas em atmosfera de argônio, à temperatura ambiente, sob irradiação de luz visível (418 nm < λ < ~700 nm), empregando uma lâmpada de arco xenônio da Newport, com potência fixada em 500 W. Para seleção da faixa espectral foram utilizados filtros de corte de radiação ultravioleta (λ < 418 nm) e radiação infravermelha (filtro de água Newport) com refrigeração por meio de um banho termostático da Quimis. Foram realizadas injeções após 4 e 7 horas de irradiação.

5.2.6 Análise da fase gasosa

As análises dos gases produzidos nas reações fotocatalíticas foram feitas em um cromatógrafo a gás, Shimadzu CG-2014, com detecção de condutividade térmica (TCD) e ionização em chama (FID) com metanador. As condições cromatográficas encontram-se na Tabela 8.

Tabela 8. Características do cromatógrafo utilizado e condições do método para detecção de H₂, CO₂ e CO.

<i>Gás de arraste</i>	<i>Argônio</i>
Detector	Condutividade térmica (TCD)
Temperatura do detector (TCD)	200 °C
Detector	Ionização em chama (FID)
Temperatura do detector (FID)	200 °C
Temperatura da coluna	60 °C
Temperatura do metanador	380 °C
Vazão	10 mL min ⁻¹
Tempo de corrida	30 min

Capítulo 6

Resultados e discussões

6.1 Síntese

6.1.1 Termogravimetria (TG) e análise térmica diferencial (DTA)

Durante as sínteses de tantalatos e niobatos de bismuto, uma amostra do gel citrato foi separada para investigação da temperatura de polimerização empregando técnicas termoanalíticas, enquanto o restante foi dividido em três partes para calcinação a diferentes temperaturas. Os géis citrato foram caracterizados por termogravimetria (TG) e análise térmica diferencial (DTA). A curva DTA para o gel citrato de nióbio(V) mostrou inicialmente um pico endotérmico a 137,7 °C que pode ser atribuído ao processo de desidratação. Outro pico endotérmico a 186,2 °C também é observado e pode ser atribuído à decomposição não-oxidativa do ácido cítrico remanescente e o pico exotérmico a 289 °C, que não está associado à perda de massa na curva TG, trata-se da polimerização do gel citrato. Outro pico exotérmico também foi identificado a 464,5 °C associado a uma grande perda de massa atribuídos à combustão do precursor polimérico para formar o óxido (Figura 13).

A curva DTA para o gel citrato de tântalo(V) mostrou inicialmente um pico endotérmico a 150 °C que pode ser atribuído ao processo de desidratação. Dois picos endotérmicos consecutivos são observados a 217,6 °C e a 226 °C que podem ser atribuídos, respectivamente, a fusão e decomposição de TaCl₅ remanescente. O pico exotérmico a 312,7 °C trata-se da polimerização do gel citrato. Outro pico exotérmico também foi identificado a

475,8 °C associado a uma grande perda de massa atribuídos à combustão do precursor polimérico para formar o óxido (Figura 14).

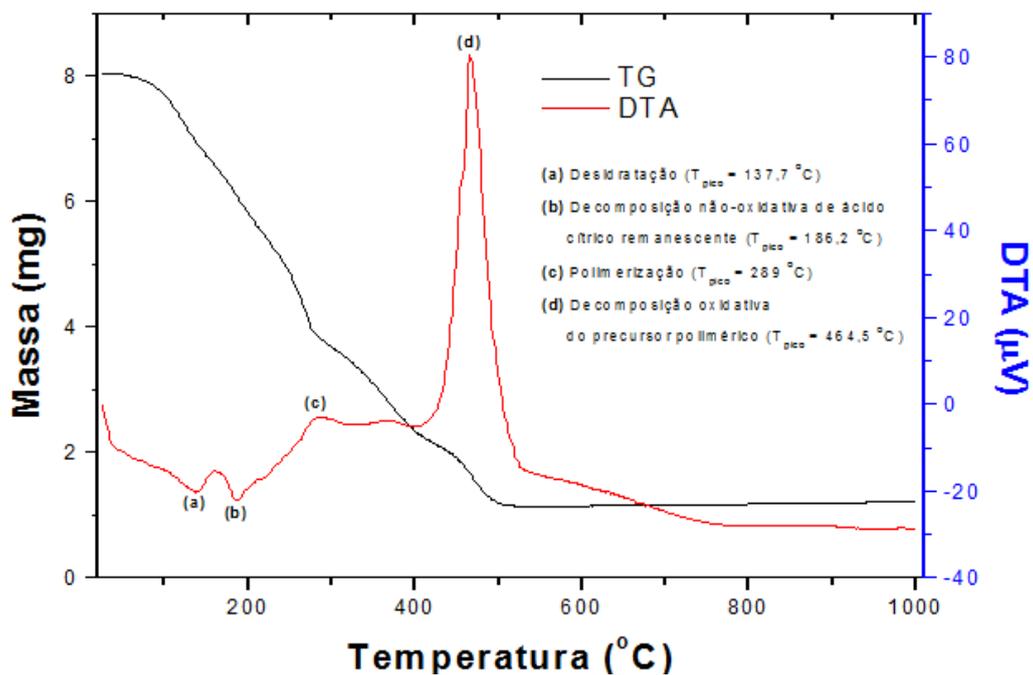


Figura 13. Curvas TG/DTA de gel citrato de nióbio (V) em atmosfera de ar.

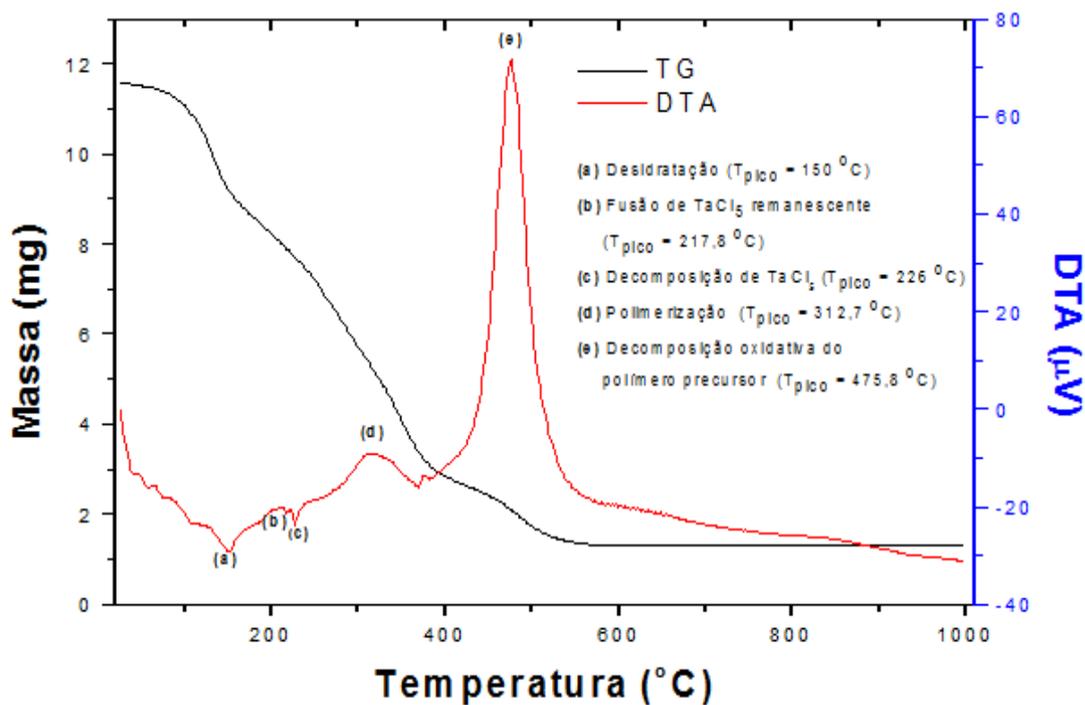


Figura 14. Curvas TG/DTA de gel citrato de tântalo (V) em atmosfera de ar.

Após identificação da temperatura de polimerização, os géis citrato com diferentes composições foram polimerizados por tratamento térmico a 300 °C por 4 horas. Os precursores poliméricos foram então submetidos à calcinação em diferentes temperaturas (400, 600 e 800 °C para o BiTaO₄ e 600, 700 e 800°C para o BiNbO₄) por 3 horas.

6.2 Caracterização

6.2.1 Difração de Raio X

Os materiais calcinados foram submetidos à análise de difração de raios X (Figura 15 e 16). Todos os resultados foram comparados com padrões da base de dados ICSD (Inorganic Crystal Structure Database).

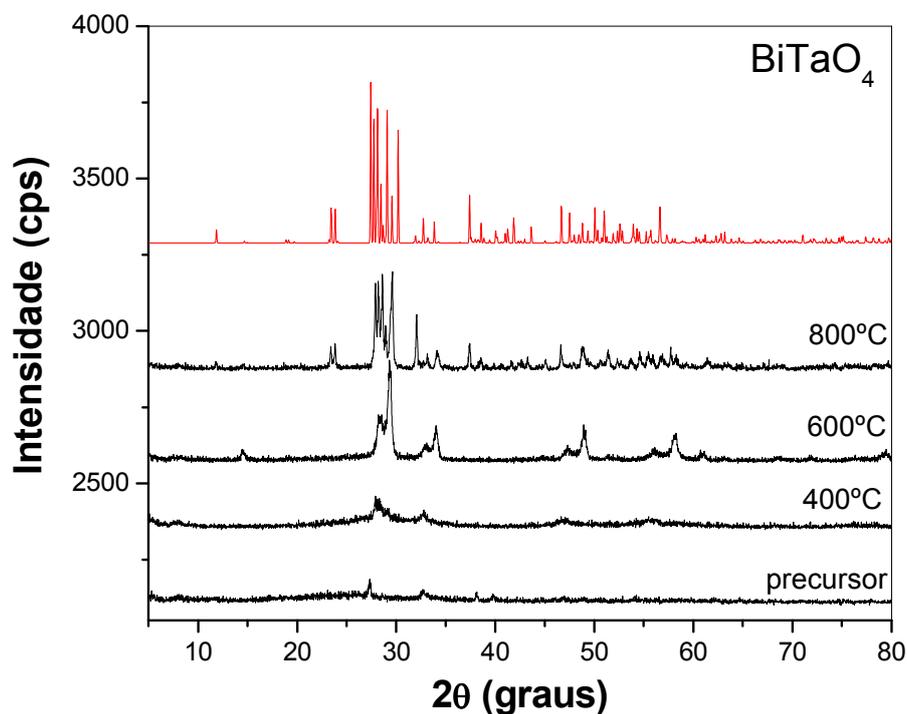


Figura 15. Difratogramas do precursor polimérico e materiais calcinados a 400° C, 600 °C e 800 °C na síntese de BiTaO₄.

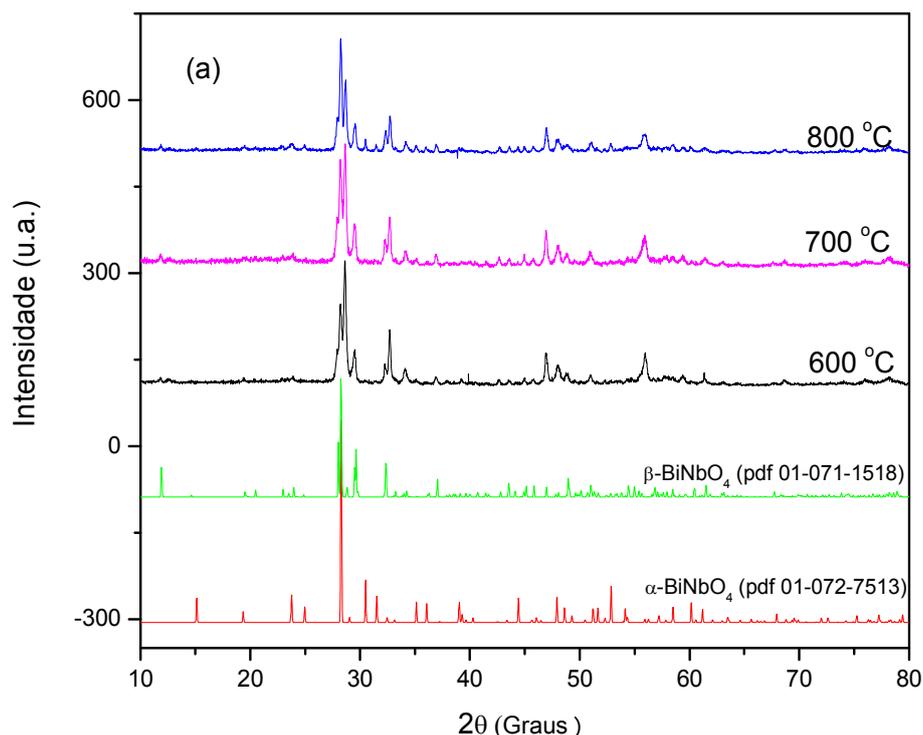


Figura 16. Difratogramas dos materiais calcinados a 600 °C, 700 °C e 800 °C na síntese de BiNbO₄

O precursor polimérico obtido na preparação BiTaO₄ apresenta uma fase amorfa e depois de calcinado a 400 °C começa a surgir fase cristalina atribuída a presença de β-Bi₂O₃ segregado. A 600 °C o material evolui para uma mistura de tantalatos, ainda não relatados na literatura, isomórficos ao Bi₃NbO₇ com estrutura cúbica (PDF 50-0087) e Bi₅Nb₃O₁₅ com estrutura tetragonal (PDF 39-0939), com picos ligeiramente deslocados para ângulos 2θ mais altos. A 800 °C a fase pura do β-BiTaO₄ é obtida, como pode ser confirmada por comparação com o padrão (PDF 16-0906, em vermelho) da Figura 15.

Na síntese do BiNbO₄ pelo método dos precursores poliméricos, os materiais foram calcinados a 600, 700 e 800 °C e comparados com padrões de α-BiNbO₄ e β-BiNbO₄ da base de dados ICSD. Da análise dos difratogramas é possível perceber que a 600 °C a fase pura do β-BiNbO₄ é obtida, como pode ser confirmada por comparação com o padrão (PDF 01-071-1518) da Figura 16. A fase pura permanece mesmo elevando-se a temperatura a 700 °C e 800 °C.

O método citrato dos precursores poliméricos demonstrou ser eficiente na preparação de BiTaO_4 e BiNbO_4 a temperaturas mais brandas. Tradicionalmente, BiTaO_4 e BiNbO_4 são preparados pelo método de reação no estado sólido. O niobato sofre transformação irreversível da estrutura ortorrômbica para a triclinica a 1020 °C, enquanto que a transição do tantalato ocorre a 1150 °C. Com o método proposto neste trabalho foi possível obter a fase triclinica de BiTaO_4 e BiNbO_4 a temperatura de 800 °C e 600°C, respectivamente.

Sendo assim, durante o processo de síntese os fotocatalisadores BiTaO_4 puros e dopados foram calcinados a 800 °C, enquanto os fotocatalisadores BiNbO_4 puros e dopados foram calcinados a 700 °C, embora a 600 °C a fase β - BiNbO_4 já seja obtida. Os difratogramas destes materiais estão ilustrados nas Figuras 17, 18, 19 e 20 e todos os resultados foram comparados com padrões da base ICSD.

O cálculo de tamanho de cristalito utilizando a equação de Scherrer (Eq. 6), tomando como referência os picos de difração $2\theta = 32.06^\circ$ para BiTaO_4 e $2\theta = 32.55^\circ$ para BiNbO_4 , indicou diâmetros médios de 47,4 nm e 29,3 nm, respectivamente, comprovando a formação de material com dimensões nanométricas [14].

$$D = \frac{0.89\lambda}{B \cos \theta} \quad (6)$$

$\lambda = 1,514 \text{ \AA}$, comprimento de onda da radiação.

$B =$ largura a meia altura do pico de difração em radianos, ($\text{Área} / \text{Intensidade}$).

$\theta =$ ângulo de difração de Bragg.

Analisando os difratogramas de BiTaO_4 e BiNbO_4 puros e dopados com Cr(III) (Figuras 17 e 18) nota-se que com menores teores de cromo, há uma predominância de fase beta em ambos os casos. No entanto, à medida que se eleva a concentração de cromo no material, favorece a uma mistura das fases alfa e beta. O que fica evidenciado ao observar-se a Figura 17, onde há um

aumento da intensidade do pico em $25,1^\circ$ (2θ) da fase α - BiTaO_4 em relação aos picos $23,44^\circ$ e $23,9^\circ$ (2θ) da fase beta. Já na Figura 18, pode-se observar mistura de fases α - e β - BiNbO_4 desde a menor concentração de Cr(III) , 1%, porém, com predominância de fase beta a baixos teores do dopante, semelhante ao que ocorre com BiTaO_4 . O aumento da concentração de Cr(III) , neste caso, também aumenta a contaminação com fase alfa, evidenciado pelo aumento da intensidade relativa dos picos $30,5^\circ$ e $31,48^\circ$ (2θ) característicos desta fase. Em todos os casos, não foram identificadas as fases Cr_2O_3 , CrO_2 e CrO_3 .

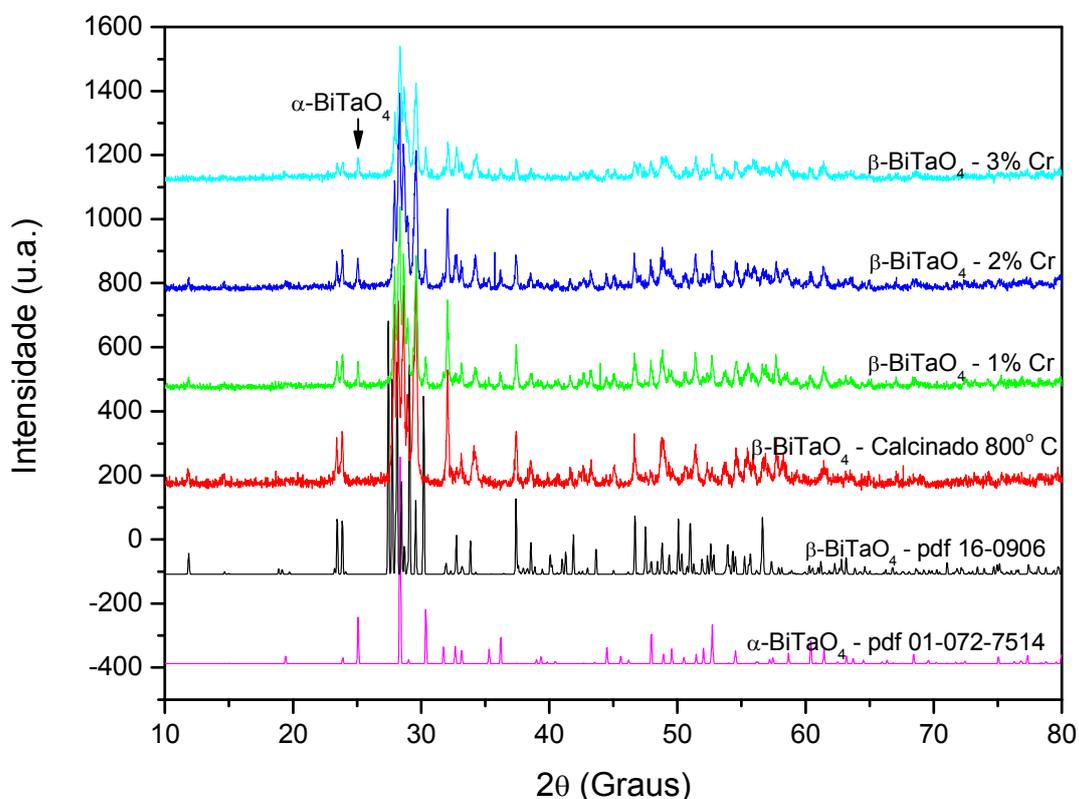


Figura 17. Difratogramas dos materiais calcinados a 800°C de BiTaO_4 puro e dopado com Cr(III) a diferentes concentrações em mol.

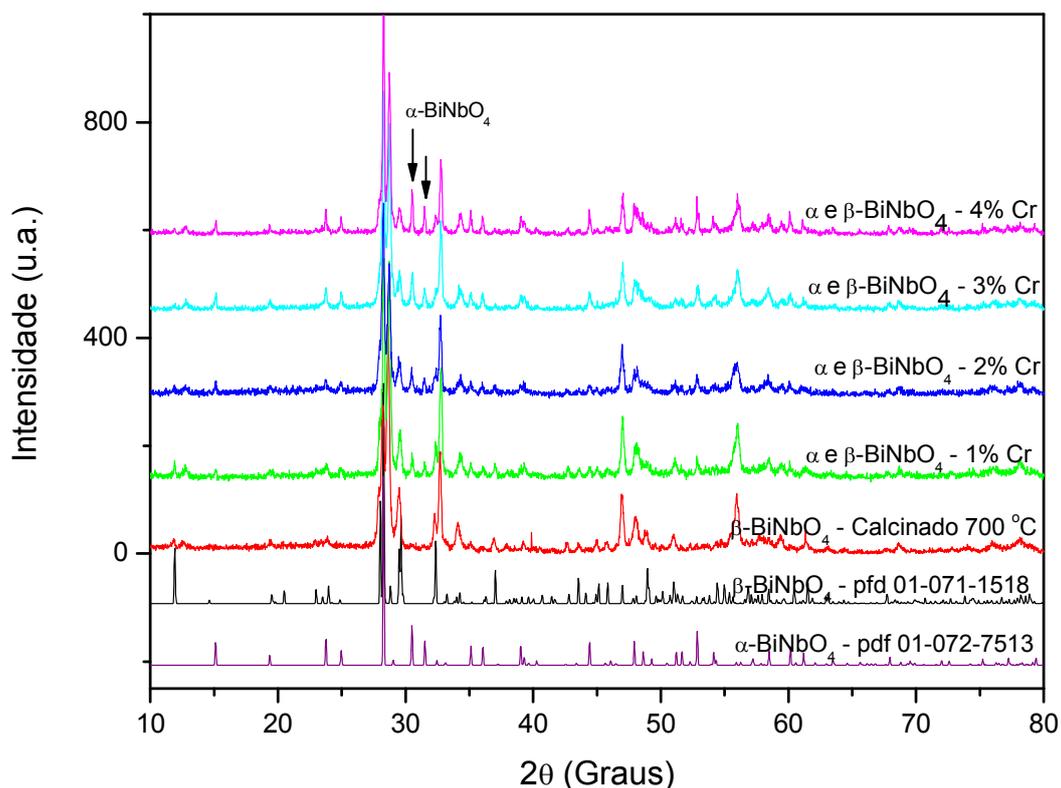


Figura 18. Difratogramas dos materiais calcinados a 700 °C de BiNbO₄ puro e dopado com Cr(III) a diferentes concentrações em mol.

Os difratogramas de BiTaO₄ e BiNbO₄ dopados com Mo(V) indicam que existe a predominância da fase alfa em ambos os casos. Observando-se a Figura 19, nota-se que existe mistura de fases α- e β-BiTaO₄ em baixos teores de Mo(V), evidenciada pela presença dos picos em 22,88°, 23,92° e 29,44° (2θ) da fase beta. Porém, à medida que se aumenta a concentração do mesmo, esta fase desaparece. Enquanto os difratogramas da Figura 20 mostram que a fase β-BiNbO₄ só está presente quando o material é dopado a 1% e 2% Mo(V), nas demais concentrações é obtida a fase alfa pura.

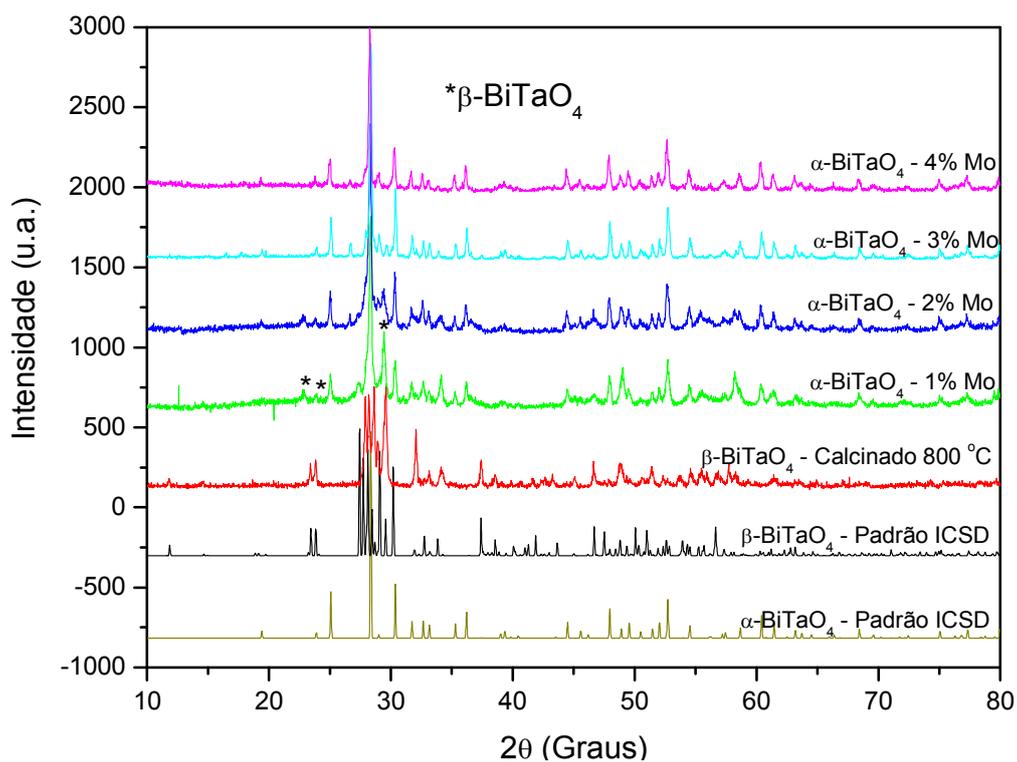


Figura 19. Difratogramas dos materiais calcinados a 800 °C de BiTaO_4 puro e dopado com Mo(V) a diferentes concentrações em mol.

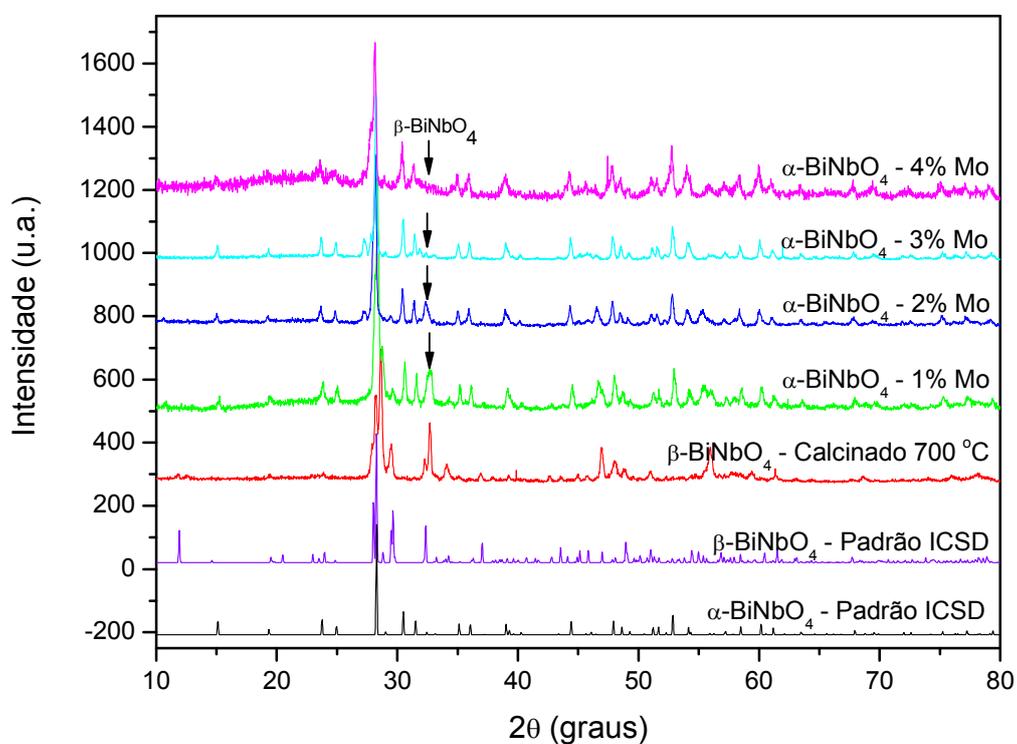


Figura 20. Difratogramas dos materiais calcinados a 700 °C de BiNbO_4 puro e dopado com Mo(V) a diferentes concentrações em mol.

A ausência de fases segregadas de espécies de cromo e molibdênio e a semelhança nos difratogramas dos óxidos puros e dopados sugerem que a substituição de Ta(V) e Nb(V) pelos dopantes é isomórfica sem distorção de estrutura dos óxidos. Isso ocorre, provavelmente, devido à grande semelhança nos valores dos raios iônicos de Mo(V) e Cr(III) com as espécies substituídas Nb(V) e Ta(V) (Tabela 9).

Tabela 9. Raios iônicos dos metais Mo(V), Cr(III), Bi (III), Nb(V) e Ta(V).

<i>Metais</i>	<i>Raio iônico (PM)</i>
Mo (V)	75
Cr (III)	75,5
Ta (V)	78
Nb (V)	78
Bi (III)	117

A Tabela 9 consta os valores dos raios iônicos das espécies de Mo(V), Cr(III), Bi(III), Nb(V) e Ta(V) em ambiente octaédrico. Sabendo-se que Mo(V) e Cr(III) possuem raios iônicos com valores distantes ao raio iônico do Bi(III), mas bastante próximos aos raios iônicos de Ta(V) e Nb(V), é provável que ocorra uma substituição isomórfica do Mo(V) e/ou Cr(III) em Ta(V) e/ou Nb(V), sem distorcer a estrutura. Porém, a presença de Mo(V) ou Cr(III) na estrutura induz a fase do sistema cristalográfico podendo ser triclínica ou ortorrômbica.

Assim, a dopagem de BiNbO₄ e BiTaO₄ com Cr(III) favorece a formação da fase triclínica, conhecida como tipo β de alta temperatura, enquanto a dopagem com o Mo(V) favorece a formação da fase ortorrômbica, conhecida como tipo α de baixa temperatura.

6.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

A Figura 21 mostra imagens de microscopia eletrônica de varredura do precursor polimérico e materiais calcinados a 500°C, 600°C e 800°C na síntese de BiTaO_4 .

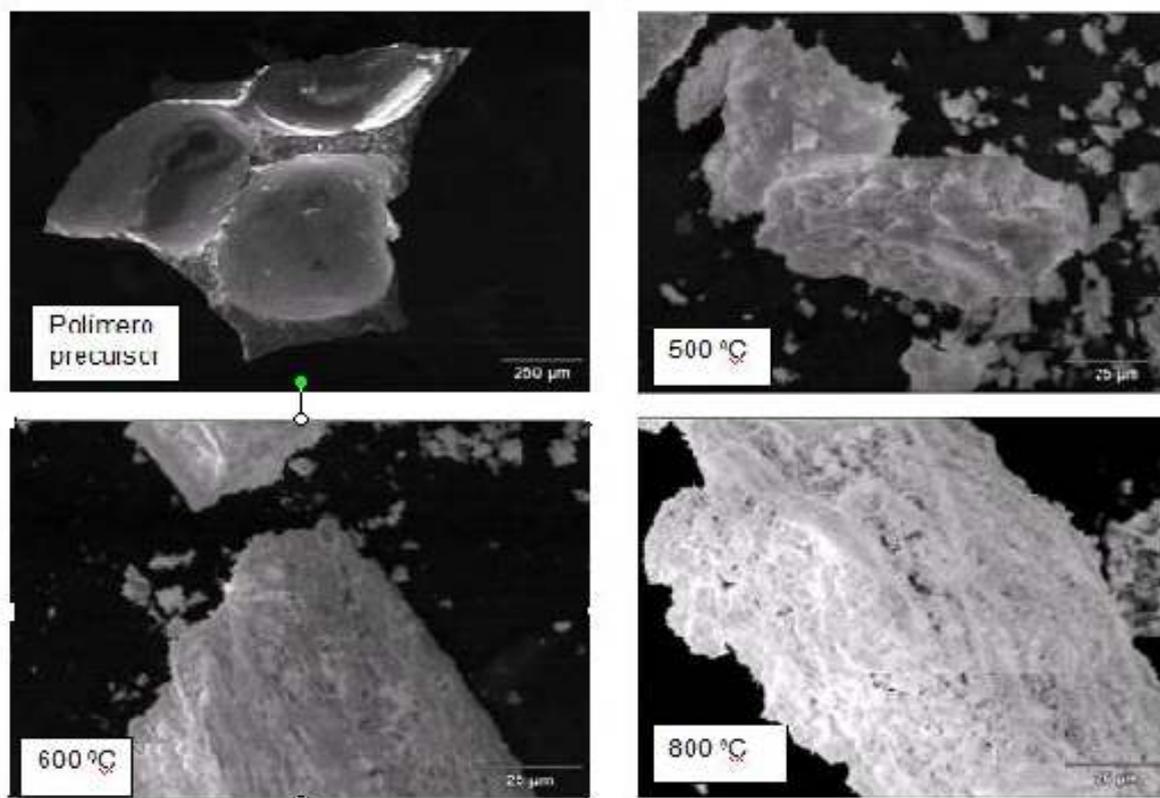


Figura 21. MEV do precursor polimérico e materiais calcinados a 500°C, 600°C e 800°C na síntese de BiTaO_4

Nota-se que o polímero precursor tem aparência vítrea, mas à medida que se eleva a temperatura de calcinação (500, 600 e 800°C), o material apresenta uma aparência porosa, indicando assim, que o mesmo é formado de partículas muito pequenas.

As Figuras de 22 a 28 mostram imagens de microscopia eletrônica de varredura dos materiais BiTaO_4 dopado com Mo(V) 1 e 2% e Cr(III) 2% e BiNbO_4 dopado com Mo(V) 3 e 4% e Cr(III) 3 e 4%.

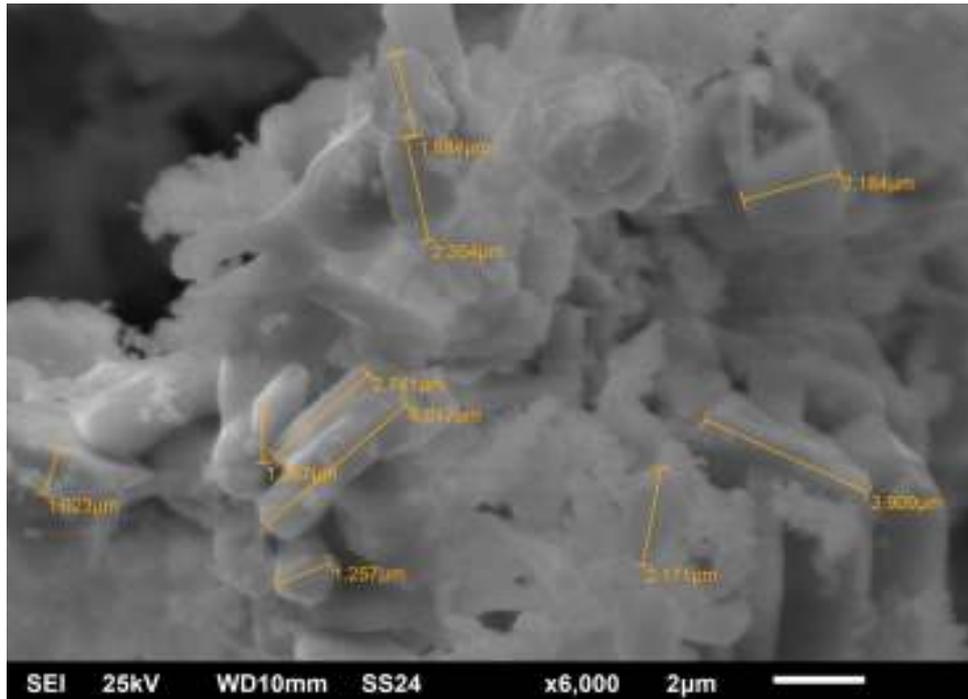


Figura 22. MEV do BiTaO₄ dopado com Mo(V) 1%.

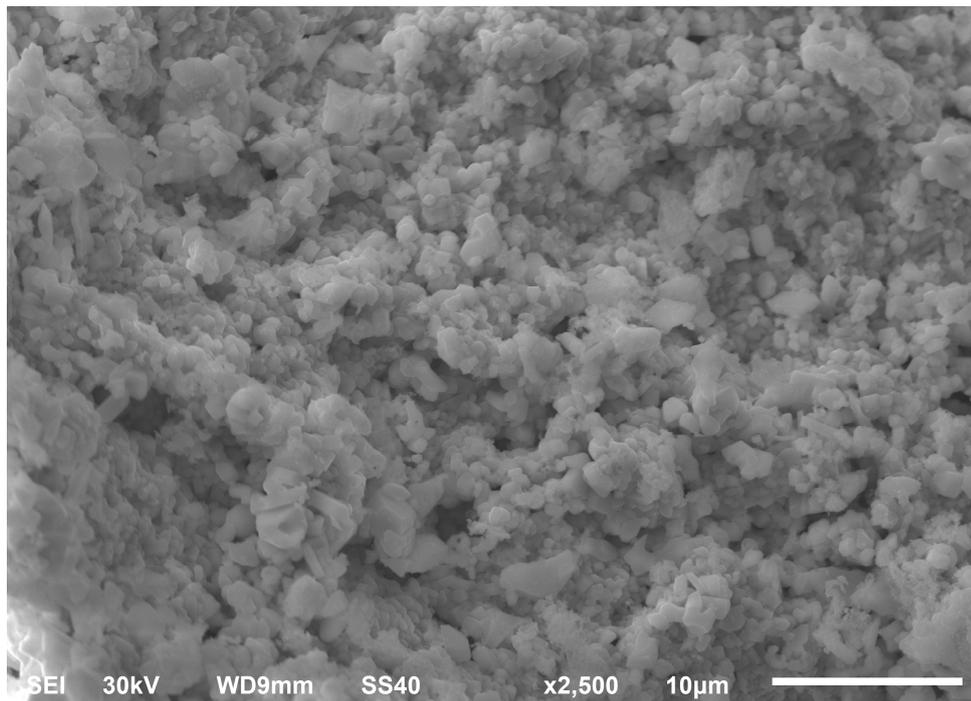


Figura 23. MEV do BiTaO₄ dopado com Mo(V) 2%.

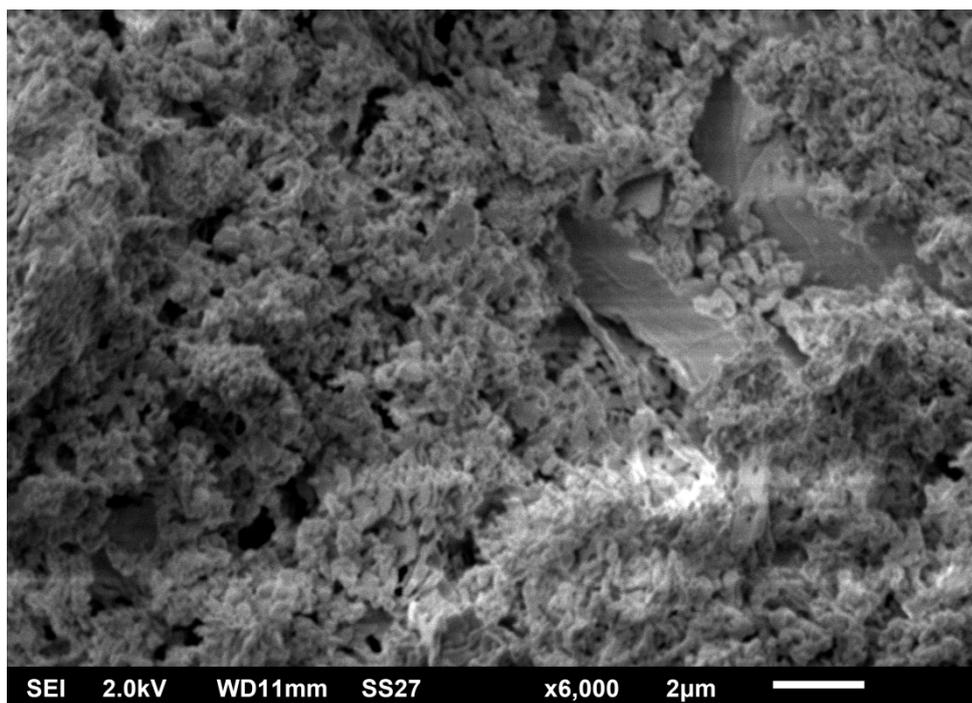


Figura 24. MEV do BiTaO₄ dopado com Cr(III) 2%.

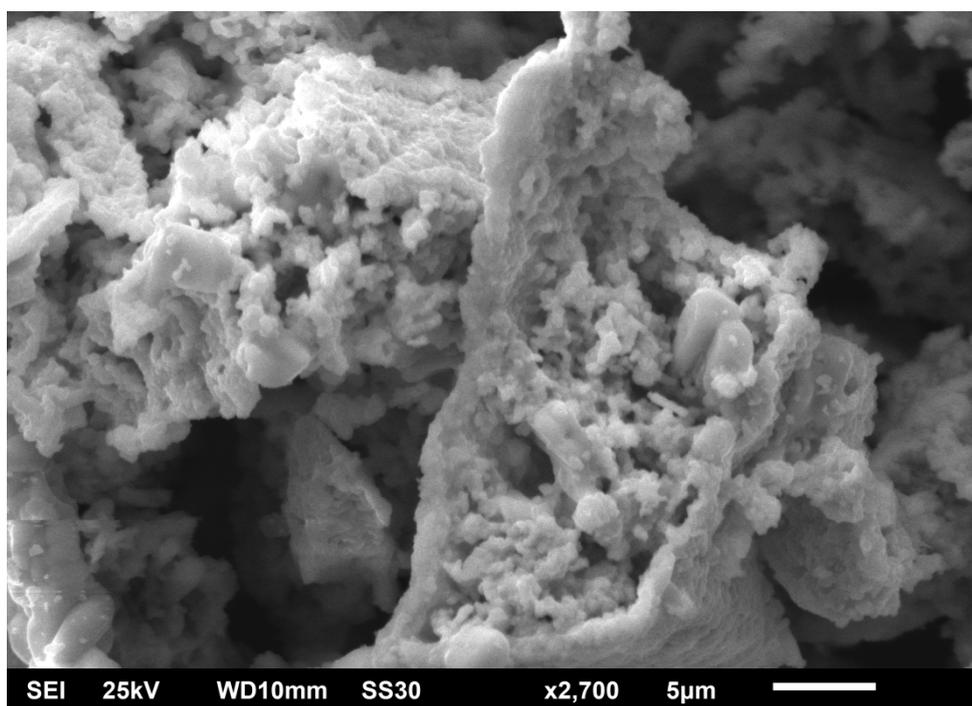


Figura 25. MEV do BiNbO₄ dopado com Mo(V) 3%.

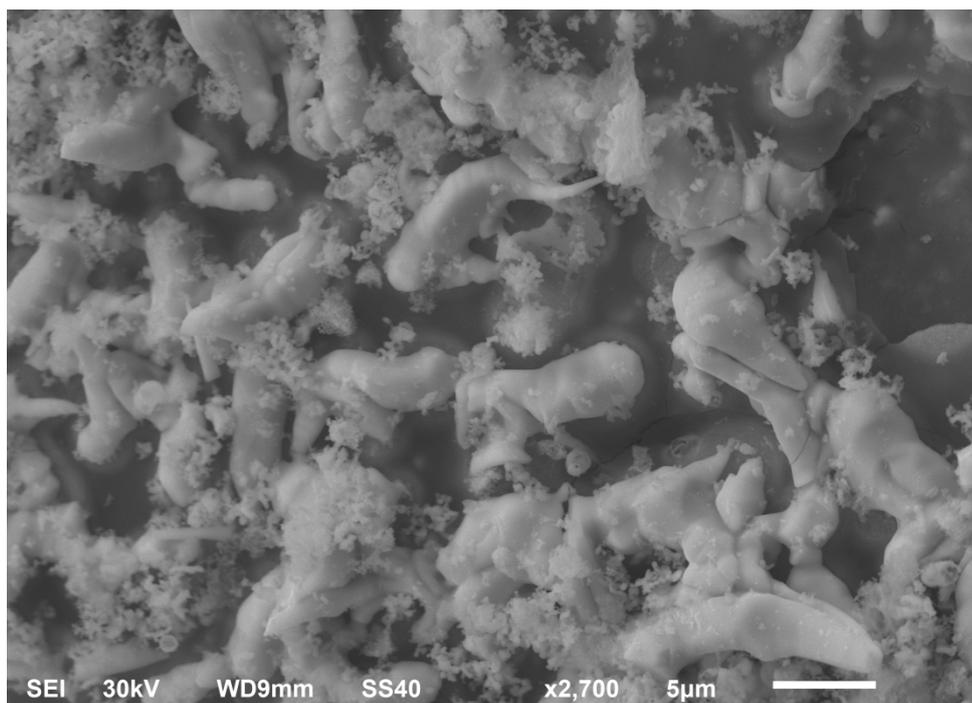


Figura 26. MEV do BiNbO₄ dopado com Mo(V) 4%.

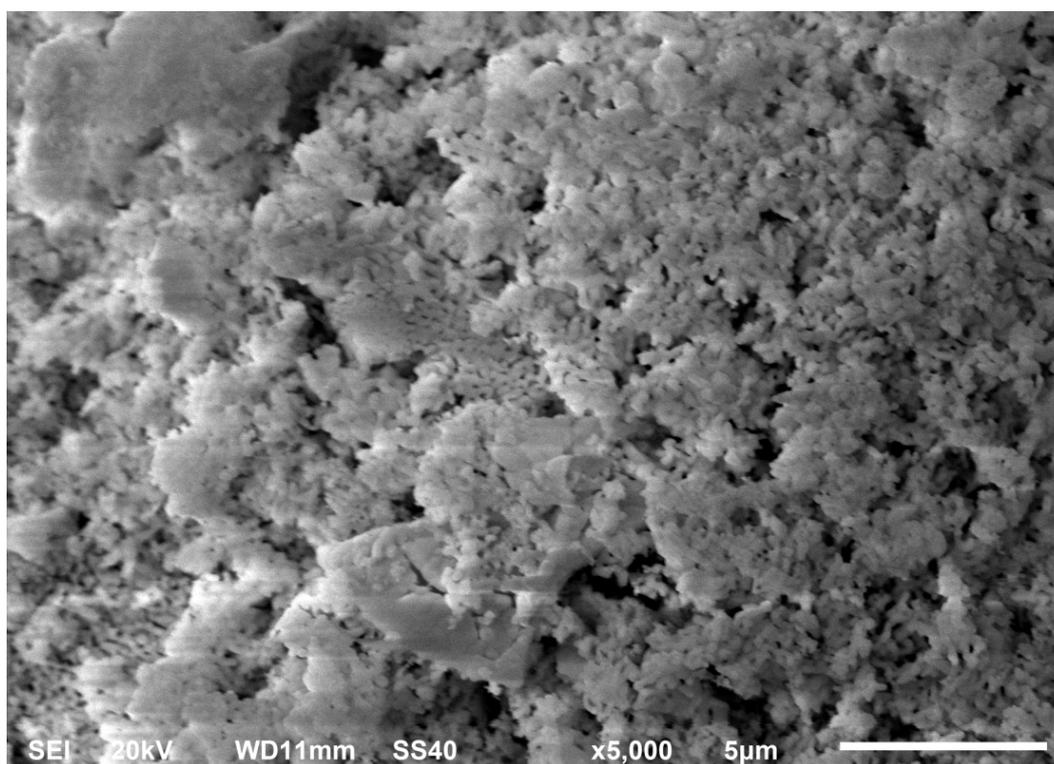


Figura 27. MEV do BiNbO₄ dopado com Cr(III) 3%.

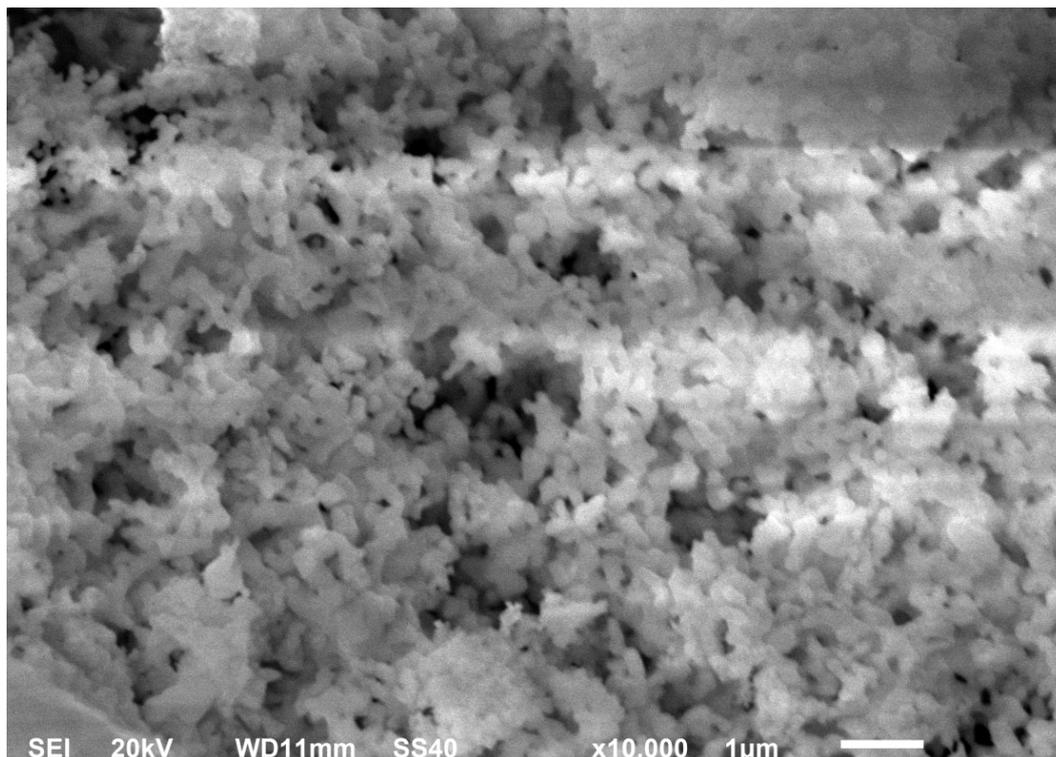


Figura 28. MEV do BiNbO_4 dopado com Cr(III) 4%.

Nota-se que, em geral, os materiais são heterogêneos, não possuindo morfologias muito bem definidas. No entanto, os óxidos dopados com Cr(III) apresentaram aspecto mais homogêneo e tamanho de partículas menores quando comparados aos óxidos dopados com Mo(V) , sugerindo que os dopantes, além de exercerem influência sobre a estrutura, ainda afetam a morfologia dos óxidos. No caso dos óxidos dopados com Cr(III) , pode-se perceber que os materiais são formados por agregados de partículas bem pequenas, porém a técnica de MEV não tem sensibilidade suficiente para definir se estas possuem dimensões nanométricas.

6.2.3 Espectroscopia de reflectância difusa (DRS)

A técnica de espectroscopia de reflectância difusa na região do UV-Vis foi utilizada como ferramenta para estimar os valores das energias de *band gap* para BiTaO_4 e BiNbO_4 puros e dopados. Assim, é possível relacionar os valores obtidos para BiTaO_4 e BiNbO_4 puros com os valores para os materiais

dopados com Cr(III) e Mo(V) em diferentes concentrações em mol e com isso avaliar a influência dos dopantes na foto-resposta do semiconductor no que diz respeito à absorção de luz visível. Os espectros UV-vis de BiTaO_4 e BiNbO_4 puros e dopados com Mo(V) e Cr(III) a 1, 2, 3 e 4% estão ilustrados nas Figuras 29, 30, 31 e 32.

Analisando-se as Figuras, nota-se que a introdução de íons Cr(III) e Mo(V) nas estruturas dos óxidos, em todos os casos, afeta a foto-resposta dos materiais, deslocando a banda de absorção em direção à região do visível quando comparado ao BiTaO_4 ou BiNbO_4 puros. Observa-se também que não há uma relação linear entre a concentração do dopante e o limiar para o início da absorção, bem como a intensidade de absorção.

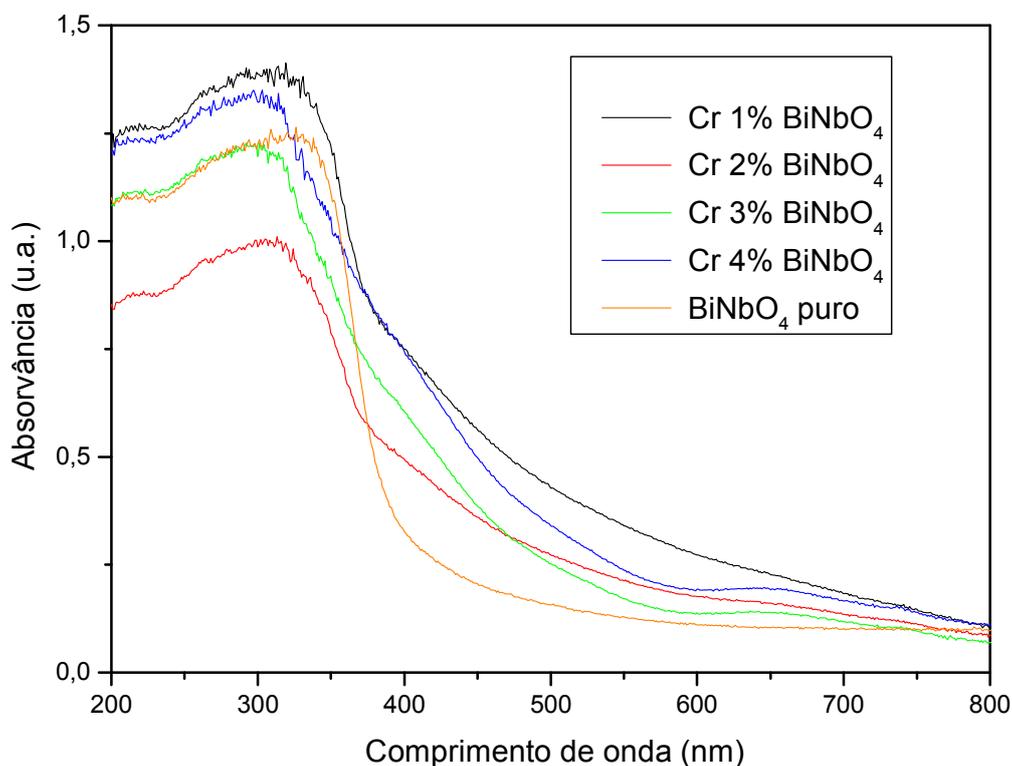


Figura 29. Espectros UV-vis de BiNbO_4 dopados com Cr(III) a 1, 2, 3 e 4%.

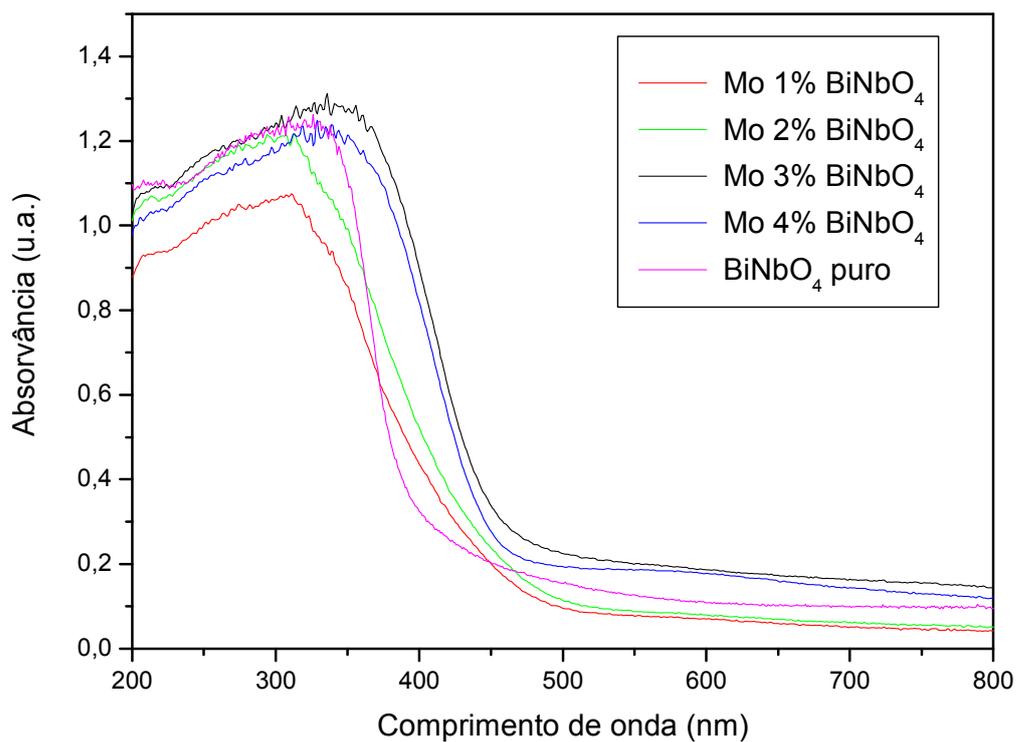


Figura 30. Espectros UV- vis de BiNbO₄ dopados com Mo(V) a 1, 2, 3 e 4%.

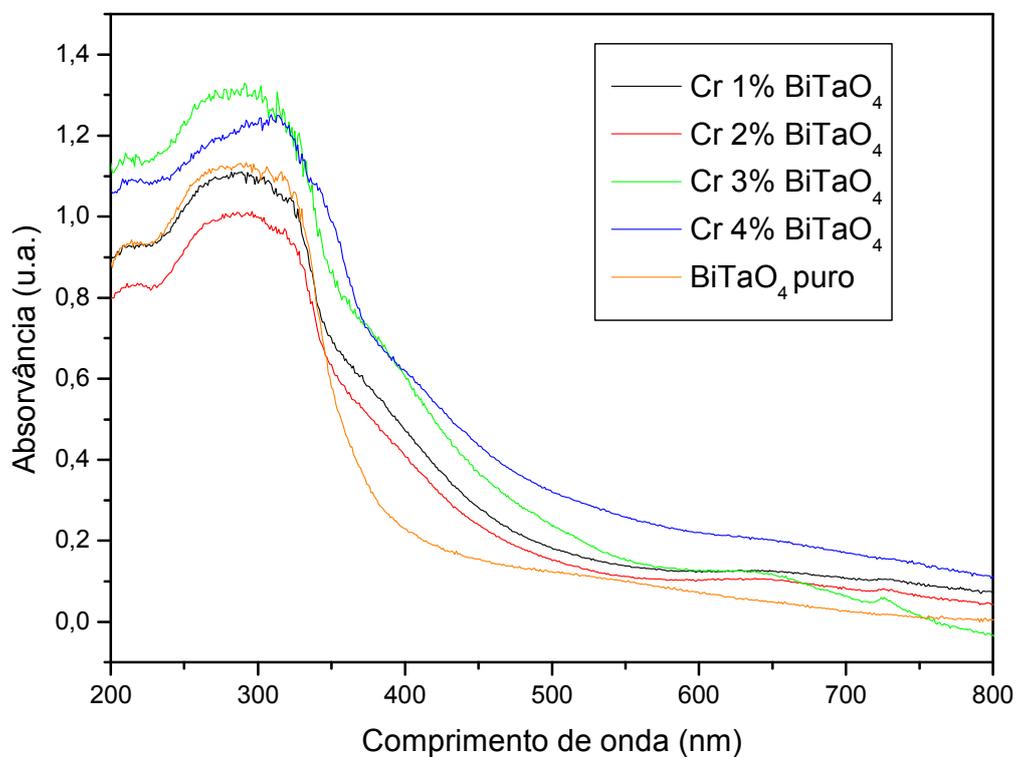


Figura 31. Espectros UV- vis de BiTaO₄ dopados com Cr(III) a 1, 2, 3 e 4%.

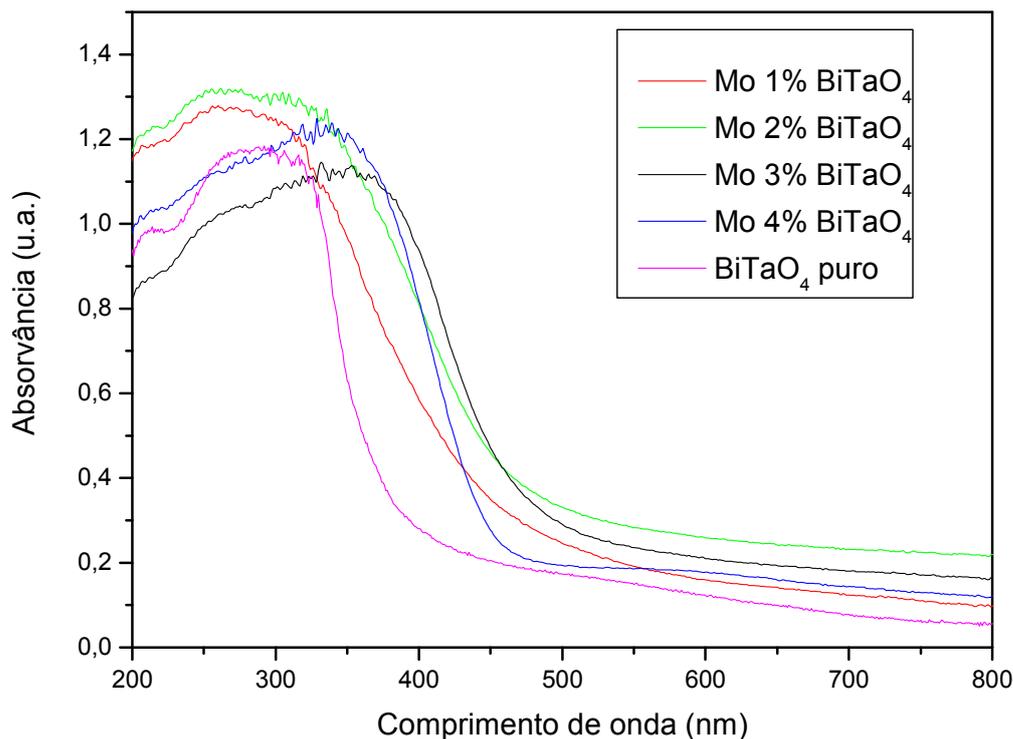


Figura 32. Espectros UV- vis de BiTaO_4 dopados com Mo(V) a 1, 2, 3 e 4%.

Os valores de comprimento de onda correspondentes às energias de *band gap* (E_g) foram determinados pelo método da derivada e os valores de E_g foram calculados conforme descrito por Aramendia [56], através da equação:

$$E_g = 1240/\lambda$$

em que E_g = energia de *band gap* (eV) e λ = comprimento de onda (nm).

Nas Tabelas 10 e 11 são apresentados os valores da energia de *band gap* para os diferentes materiais e observa-se que, em relação aos fotocatalisadores BiTaO_4 e BiNbO_4 puros, os valores encontrados foram menores.

Estudos recentes em parceria com o Prof. Antônio Ferreira da Silva foi possível avaliar a influência dos orbitais de valência das espécies que compõem o BiTaO_4 nos níveis eletrônicos e estimar a energia de *band gap* empregando cálculos teóricos (DFT) [57]. A Figura 33 mostra as densidades de estado parcial e total e a influência dos orbitais no limiar das bandas. O valor calculado de energia de *band gap* foi de 2,45 eV. Pela semelhança estrutural,

tamanho dos átomos e energias dos orbitais atômicos das espécies contidas no BiNbO_4 é provável que tenham densidades de estados muito semelhantes.

Tabela 10. Energias de *bandgap* do BiNbO_4 puro e dopado com Cr (III) e Mo (V) em diferentes concentrações em mol

Composto	Energia de band gap (eV)
BiNbO_4	2,64
Cr 1% BiNbO_4	2,06
Cr 2% BiNbO_4	2,06
Cr 3% BiNbO_4	2,06
Cr 4% BiNbO_4	2,06
Mo 1% BiNbO_4	2,49
Mo 2% BiNbO_4	2,49
Mo 3% BiNbO_4	2,51
Mo 4% BiNbO_4	2,31

Tabela 11. Energias de *bandgap* do BiTaO_4 puro e dopado com Cr (III) e Mo (V) em diferentes concentrações em mol

Composto	Energia de band gap (eV)
BiTaO_4	2,64
Cr 1% BiTaO_4	2,07
Cr 2% BiTaO_4	2,07
Cr 3% BiTaO_4	2,01
Cr 4% BiTaO_4	2,07
Mo 1% BTaO_4	2,31
Mo 2% BiTaO_4	2,38
Mo 3% BiTaO_4	2,38
Mo 4% BiTaO_4	2,35

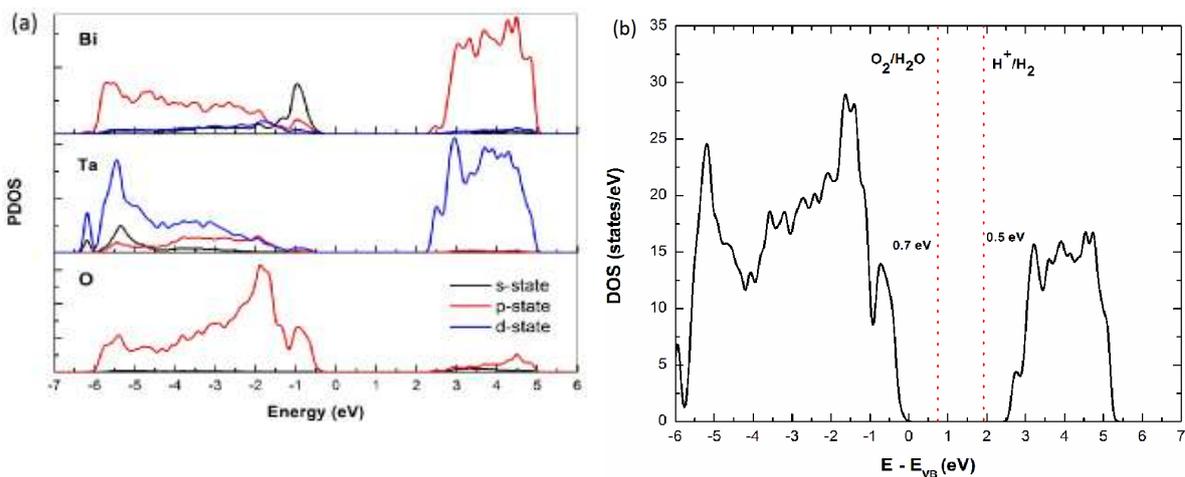


Figura 33. Densidades de estado parcial (a) e total (b) de BiTaO₄.

Os dopantes Cr(III) e Mo(V), provavelmente, devem introduzir níveis doadores 3d e 4p, respectivamente, na zona proibida do semiconductor. A Figura 33 (a) mostra que o orbital 2p do oxigênio exerce grande influência na banda de valência de BiTaO₄, enquanto o orbital 5d do tântalo exerce maior influência na banda de condução, já o orbital 6p do bismuto exerce maior influência na banda de condução. Assim, a banda de valência de BiTaO₄ tem as principais contribuições oriundas dos orbitais 2p do oxigênio e a banda de condução consiste, principalmente, de orbitais 5d do tântalo e 6p do bismuto. A Figura 33 (b) ilustra a densidade de estado total que é o somatório do número de estados no intervalo energético pelo volume do sólido.

Discussão semelhante foi feita por Zang *et al.* [50], onde conclui que para o BiTaO₄ a banda ocupada de mais alta energia é composta de orbitais 2p não-ligantes do oxigênio e a hibridização de orbitais 2p do oxigênio e 3d do tântalo e 6s do bismuto, correspondente à banda de valência (BV). A banda desocupada de mais baixa energia consiste de orbitais 5d do tântalo e 6p do bismuto, com uma pequena contribuição de orbitais 2p do oxigênio. Estudos realizados por Zang *et al.* [50] avaliaram a dopagem de BiTaO₄ com cobre e revelaram uma redução na energia de *band gap*, semelhante ao encontrado neste trabalho, atribuída a transferência de carga que ocorre dos níveis doadores formados por Cu 3d para a banda de condução do óxido dopado.

6.3 Teste Fotocatalítico

A fotocorrosão de semicondutores é um processo que pode competir com a fotocatalise e leva à dissolução de íons da superfície do catalisador e está relacionada com a energia de *band gap* do semicondutor [58,59]. Semicondutores com baixa energia de *band gap* são mais termodinamicamente propensos à fotocorrosão. Para minimizar este processo corrosivo indesejável, as reações podem ser conduzidas em presença de doadores de elétrons de sacrifício, como sulfeto de hidrogênio, dióxido de enxofre ou álcoois. No caso deste trabalho, o doador de elétrons escolhido foi o álcool isopropílico com o objetivo de avaliar a atividade fotocatalítica dos materiais.

O sistema completo de simulador de luz solar acoplado a um CG-TCD/FID capaz de identificar e quantificar com auxílio de mistura padrão (H_2 5%, CO_2 2% e CO 500 ppm) os principais produtos gasosos da reação está ilustrado na Figura 34. O reator é adaptado ao sistema cromatográfico para que as análises fossem realizadas em linha. O objetivo principal da análise por cromatografia gasosa foi detectar o gás hidrogênio produzido na reação, cujo tempo de retenção é de 3 minutos. Além de H_2 , os gases CO e CO_2 também foram identificados e quantificados, sendo os tempos de retenção de 10 e 23 minutos, respectivamente.

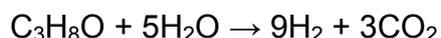


Figura 34. Sistema completo de simulador de luz solar acoplado a um CG-TCD/FID (a). Reator (b); reator sob irradiação (c).

BiTaO₄ e BiNbO₄ puros quando irradiado com luz visível não apresentam atividade fotocatalítica. Já, neste trabalho, alguns óxidos dopados com diferentes concentrações de Cr(III) e Mo(V) mostraram-se ativos na geração de hidrogênio. As concentrações de CO₂ e CO também foram avaliadas, mas a concentração de monóxido de carbono foi muito baixa em todos os casos, não sendo possível quantificar, na maioria das vezes, como produto de reação (Tabela 12).

Pode-se observar que a atividade fotocatalítica dos óxidos dopados com molibdênio ou cromo, nas condições avaliadas, é fortemente influenciada pelo tipo e teores dos metais. No caso de BiNbO₄, as amostras que apresentaram atividades fotocatalíticas foram a Mo 2% e todas as concentrações de cromo, com exceção de Cr 4%. Já para BiTaO₄, duas amostras apresentaram atividade fotocatalítica quando a dopagem foi feita por Mo(V); neste caso, as amostras mais ativas foram as com maiores teores de Mo, 3 e 4%. Enquanto, todas as amostras dopadas com Cr(III) apresentaram atividade fotocatalítica, sendo a melhor amostra a Cr 2% BiTaO₄.

Caso a reação completa de redução de água a H₂ e oxidação de álcool isopropílico a CO₂ ocorresse, a seguinte reação global deve ser considerada:

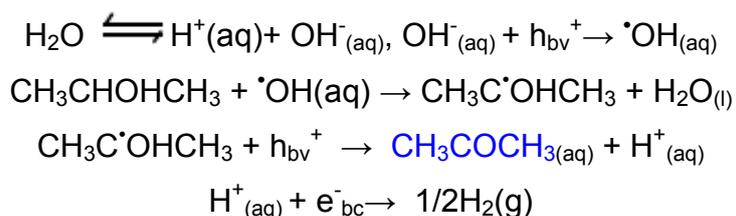


A razão estequiométrica teórica H₂/CO₂ é igual a 3. Tomando como referência o melhor resultado para geração de hidrogênio e onde foi possível quantificar CO₂, ou seja, a amostra 2% Cr(III) BiTaO₄, a razão H₂/CO₂ é de 35. Isto sugere que o álcool isopropílico não está sendo totalmente mineralizado no tempo avaliado de reação. De acordo com Jin *et al.* [60] a desidrogenação fotocatalítica de alcoóis alifáticos como metanol e etanol é mediada pelo radical ·OH, produto de fotooxidação da água. O radical hidroxil, então, reage com o álcool via abstração do hidrogênio do carbono α. No caso deste trabalho, o radical hidroxil reage com o álcool isopropílico gerando o radical hidroxiisopropil que, por sua vez, combina-se com vacâncias fotogeradas na banda de valência do semicondutor ativado por luz, tendo como produto final, provavelmente, a propanona.

Tabela 12. Quantidade de matéria de H₂, CO₂ e CO produzida utilizando BiTaO₄ e BiNbO₄ puros e dopados com Cr(III) e Mo(V) ($\lambda > 418$ nm).

	Tempo de reação (h)	BiTaO ₄				BiNbO ₄			
		Cr				Cr			
		1%	2%	3%	4%	1%	2%	3%	4%
<i>nH₂</i> ($\mu\text{mol/g}$ de catalisador)	4	1,6	7,0	1,8	4,2	1,0	0,0	0,6	0,0
<i>nCO₂</i> / g de catalisador)		0,5	0,2	1,2	0,0	0,3	0,4	0,3	0,5
<i>nCO</i> / g de catalisador)		0,0	0,0	-	0,0	-	0,0	-	-
<i>nH₂</i> ($\mu\text{mol/g}$ de catalisador)	7	1,6	8,8	2,7	4,3	1,2	0,4	0,8	0,0
<i>nCO₂</i> / g de catalisador)		0,6	0,0	0,0	0,0	0,3	0,4	0,2	0,5
<i>nCO</i> / g de catalisador)		0,0	0,0	0,1	0,0	-	-	0,1	0,0
	Tempo de reação (h)	BiTaO ₄				BiNbO ₄			
		Mo				Mo			
		1%	2%	3%	4%	1%	2%	3%	4%
<i>nH₂</i> ($\mu\text{mol/g}$ de catalisador)	4	0,0	0,0	0,0	0,16	0,0	0,7	0,0	0,0
<i>nCO₂</i> / g de catalisador)		1,2	2,2	0,2	0,9	0,6	0,9	1,2	-
<i>nCO</i> / g de catalisador)		-	-	-	-	0,0	-	0,0	-
<i>nH₂</i> ($\mu\text{mol/g}$ de catalisador)	7	0,0	0,0	0,0	0,17	0,0	0,5	0,0	0,0
<i>nCO₂</i> / g de catalisador)		2,6	0,2	0,2	2,9	0,7	1,1	0,2	-
<i>nCO</i> / g de catalisador)		-	-	-	-	0,0	-	0,9	-

Deste modo, um mecanismo compatível é:



No entanto, este mecanismo é apenas uma suposição e precisa ser confirmado fazendo um estudo sistemático da fase líquida durante o curso da reação.

A quantidade de matéria de H_2 produzida utilizando BiTaO_4 e BiNbO_4 puros e dopados com Cr(III) e Mo(V) , neste trabalho, ainda está aquém da produzida por processos convencionais e alguns sistemas fotocatalíticos já estudados. Embora vários dos fotocatalisadores avaliados apresentem atividade fotocatalítica, são pouco ativos para produção fotocatalítica de hidrogênio. A fim de melhorar estes resultados, é necessário uma investigação de parâmetros reacionais que exercem influência na atividade fotocatalítica, como exemplo a faixa de pH, presença de eletrólitos, quantidade do catalisador, entre outros. Assim, surge uma gama de possibilidades para uso de materiais capazes de aproveitarem a radiação solar.

Capítulo 7

Conclusão

O método citrato dos precursores poliméricos demonstrou ser eficiente na preparação de BiTaO_4 e BiNbO_4 a temperaturas mais brandas, sendo possível obter a fase triclínica de BiTaO_4 e BiNbO_4 a 800 °C e 700°C, respectivamente.

A presença de Mo(V) em BiNbO_4 e BiTaO_4 favorece a formação da fase α (ortorrômbica), especialmente a altas concentrações. Já a presença de Cr(III) favorece a fase β (triclínica) tanto para o BiNbO_4 quanto para o BiTaO_4 , especialmente a baixos teores do dopante.

As imagens de MEV mostram que os óxidos dopados com Cr(III) apresentam aspecto mais homogêneo e tamanho de partículas menores quando comparados aos óxidos dopados com Mo(V), sugerindo que os dopantes, além de exercerem influência sobre a estrutura, ainda afetam a morfologia dos óxidos.

Os materiais preparados apresentam um aumento na foto-resposta para luz visível com a introdução de íons Cr(III) e Mo(V) nas estruturas dos óxidos, reduzindo os valores de energias de *band gap* quando comparados ao BiTaO_4 ou BiNbO_4 puros. Porém, não há uma relação linear entre a concentração do dopante e o limiar para o início da absorção, bem como a intensidade de absorção.

BiTaO_4 e BiNbO_4 puros quando irradiado com luz visível não apresentam atividade fotocatalítica, já alguns óxidos dopados com diferentes concentrações de Cr(III) e Mo(V) mostraram-se ativos na geração de hidrogênio, assim pode-se inferir que a atividade fotocatalítica dos óxidos dopados são fortemente influenciadas pelo tipo e teores dos metais.

A amostra que apresentou melhor atividade fotocatalítica no que diz respeito à produção de hidrogênio foi Cr 2% BiTaO_4 , porém a razão H_2/CO_2

muito superior à teórica sugere que o álcool isopropílico não é completamente mineralizado nesta reação.

Indicadores gerados

Artigos

ALMEIDA, C. G., ANDRADE, H. M. C.; MASCARENHAS, A. J. S.; SILVA, L. A. Synthesis of nanosized β -BiTaO₄ by the polymeric precursor method. **Materials Letters**. v. 64, p. 1088-1090, 2010.

NISAR, J.; SILVA, L.A.; ALMEIDA, C.G.; MASCARENHAS, A.S.J.; WANG, B.; ARAÚJO, C.M.; AHUJA, R.; PEPE, I.; ALMEIDA, J.S.; SILVA, A.F. Study of electronic and optical properties of BiTaO₄ for photocatalysis. **Phys. Status Solidi C**, v. 9, N. 7, 1593–1596, 2012.

Resumos publicados em anais de congressos

1. ALMEIDA, C. G. ; Silva, L. A ; YOSHIMURA, R. G. ; FERREIRA da SILVA, A. **Avaliação da atividade fotocatalítica de BiTaO₄ dopado com Cr(III) na geração de hidrogênio a partir de solução aquosa de isopropanol..** In: 34° Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2012, Águas de Lindóia. Livro Resumos da 35° Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2012.
2. ALMEIDA, C. G. ; Mascarenhas, A. J. S. ; Silva, L. A . **"Dopagem de BiNbO₄ com cátions metálicos e avaliação das propriedades optoeletrônicas.** In: 34ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2011, Florianópolis. 34ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2011.
3. ALMEIDA, C. G. ; Mascarenhas, A. J. S. ; Silva, L. A ; PEPE, I. . **Síntese e avaliação das modificações nas energias de bandgap da série de óxidos BiTa_(1-x)Nb_xO₄.** In: 33° Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2010, Águas de Lindóia. 33° Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2010.
4. ALMEIDA, C. G. ; Mascarenhas, A. J. S. ; Silva, L. A . **Síntese de BiTaO₄ pelo metodo de precursores poliméricos.** In: 32° Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2009, Fortaleza. 32° Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2009.

Referências Bibliográficas

- [1] BALAT, M.; BALAT, M. Political, economical and environmental impacts of biomass-based hydrogen. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, p. 3589-3603, 2009a.
- [2] BALL, M.; WIETSCHEL, M. The future of the hydrogen: opportunities and challenges, **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, p. 615-627, 2009.
- [3] SHAFIEE, S.; TOPAL, E. When will fossil fuel reserves be diminished?. **Energy policy**, v. 37, p. 181-189, 2009.
- [4] SHERIF, S. A.; BARBIR, F.; VEZIROGLU, T. N. Wind energy and the hydrogen economy-review of the technology. **Solar Energy**, v. 78, p. 647-660, 2005.
- [5] NI, M.; LEUNG, M. K. H. ; LEUNG, D.Y. ; SUMATHY, K. A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO_2 for hydrogen production. **Renewable e Sustainable Energy Reviews**, v. 11, p. 401-425, 2007.
- [6] JANET, C. M.; VISWANATH, R.P. Large scale synthesis of CdS nanorods and its utilization in photo-catalytic H_2 production. **Nanotechnology**, v. 17, p. 5271, 2006.
- [7] TSUJI, I.; KATO, H.; Kobayashi, H.; KUDO, A. Photocatalytic H_2 Evolution Reaction from Aqueous Solutions over Band Structure-Controlled $(\text{AgIn})_x\text{Zn}_{2(1-x)}\text{S}_2$ Solid Solution Photocatalysts with Visible-Light Response and Their Surface Nanostructures. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 126, p. 13406 - 13413, 2004.
- [8] OLIVEIRA, H. **Tratamento de efluentes por energia solar: fotocátalise heterogênea eletro-assistida utilizando eletrodos de TiO_2 nanocristalino e células solares**. 107 p. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Campinas, Campinas, 2008.
- [9] JANG, J. S.; LI, W.; OH, S. H.; LEE, J. S. Fabrication of CdS/ TiO_2 nano-bulk composite photocatalysts for hydrogen production from aqueous H_2S solution under visible light. **Chem. Phys. Lett.**, v. 425, p. 278- 282, 2006.
- [10] HOFFMANN, M. R.; MARTIN, S. T.; CHOI, W.; BAHNEMANN, D. W. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. **Chem. Rev.**, v. 95, p. 69-96, 1995.

- [11] HOFFMANN, A. J.; MILLS, G.; Yee, H.; HOFFMANN, M. R. J. Q-sized cadmium sulfide: synthesis, characterization, and efficiency of photoinitiation of polymerization of several vinylic monomers. **J. Phys. Chem.**, v. 96, p. 5046-5552, 1992.
- [12] SILVA, L. A.; RYU, S. Y.; CHOI, J.; CHOI, W.; HOFFMANN, M. J. Photocatalytic Hydrogen Production with Visible Light over Pt-Interlinked Hybrid Composites of Cubic-Phase and Hexagonal-Phase CdS. **Phys. Chem. C**, v. 112, p. 12069, 2008
- [13] ZOU, Z. & ARAKAWA, H. J. Substitution effect of Ta⁵⁺ by Nb⁵⁺ on photocatalytic, photophysical and structural properties of BiTa_(1-x)Nb_xO₄ (0 ≤ x ≤ 1). **J. Mater. Res.**, v. 17, n.6, p. 1446- 1454, 2002.
- [14] ALMEIDA, C. G., ANDRADE, H. M. C.; MASCARENHAS, A. J. S.; SILVA, L. A. Synthesis of nanosized β-BiTaO₄ by the polymeric precursor method. **Materials Letters**, v. 64, p. 1088-1090, 2010.
- [15] TARASOV, B. P.; LOTOTSKII, M. V.; Hydrogen Energetics: Past, Present, Prospects, **Russian Journal of General Chemistry**, v. 50, n. 4, p. 660–675, 2006.
- [16] PIERA, M.; MARTÍNEZ-VAL, J.M.; MONTES, M. J. Safety issues of nuclear production of hydrogen. **Energy Conversion & Management**, v. 47, p. 2732-2739, 2006.
- [17] VLASSOV, D. **Fundamentos de combustão**. 2008. Disponível em: <http://www.damec.ct.utfpr.edu.br/motores/downloads/FUNDAMENTOS%20DA%20COMBUST%C3%83O.pdf>. Acesso em 19/04/2013 às 10:21.
- [18] MONTENEGRO, R.; PAN, S. Gás natural como matéria prima para a produção de eteno no estado do Rio de Janeiro. n. 12. **BNDES Setorial**. Rio de Janeiro, 2000.
- [19] MMA. Gás Natura. Disponível em www.mma.gov.br. Acesso em 01/04/2013 às 9:10.
- [20] TRIMM, D.,L. Catalysts for the control of coking during steam reforming. **Catalysis Today**, v. 49, p. 3-10, 1999.
- [21] IEAv. **Hidrogênio, Biomassa e Seqüestro de CO₂**. Disponível em: <http://www.ieav.cta.br/enu/yuji/hidrogenio.php#Gaseificação>. Acesso em 01/04/2013 às 10:25.
- [22] MALUF, S. S.; ASSAF, E., M.; ASSAF, J. M. Catalisadores Ni/Al₂O₃ promovidos com molibdênio para a reação de reforma a vapor de metano. **Química Nova**, v.26, p. 181-187, 2002.
- [23] SOUZA, M.M. Tecnologia do hidrogênio. Rio de Janeiro: **Synergia-FAPERJ**, p.132, 2009.

[24] NOGUEIRA, R.F.P.; JARDIM, W.F.; A FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA E SUA APLICAÇÃO AMBIENTAL. **Química Nova**, v.21, n.1, p. 69-72, 1998.

[25] CHATTERJEE, D.; DASGUPTA, S. Visible light induced photocatalytic degradation of organic pollutants. **Journal of Photochemistry and Photobiology C- Photochemistry Reviews**, v.6, n.2-3, p. 186-205, 2005.

[26] NI, M.; LEUNG, M. K. H.; SUMATHY, K.; LEUNG, D. Y. C. Potential of renewable hydrogen production for energy supply in HongKong. **International Journal of Hydrogen Energy**. v. 31, p. 1401-1412, 2005.

[27] GARCIA, J. C.; TAKASHIMA, K.; "Photocatalytic degradation of imazaquin in an aqueous suspension of titanium dioxide". **J. Photochem. Photobiol. A: Chem.**, v.155, p. 215-222, 2003.

[28] GHALY, M. Y.; HÄRTEL, G.; MAYER, R.; HASENEDER, R. Photochemical oxidation of p-chlorophenol by UV/H₂O₂ and photo-Fenton process: A comparative study. **Waste Management**. v. 21, p. 41-47, 2001.

[29] ESPINDOLA, J.S. **Produção fotocatalítica de hidrogênio a partir de soluções de etanol em água**. 140p. Tese (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.

[30] LEE, S.G.; LEE, S., LLE, H.I. Photocatalytic production of hydrogen from aqueous solution containing CN as a hole scavenger. **Applied Catalysis A: General**, v. 207, p. 173-181, 2001.

[31] LI, Y.; LU, G.; LIA, S. Photocatalytic production of hydrogen in single component and mixture systems of electron donors and monitoring adsorption of donors by in situ infrared spectroscopy. **Chemosphere**, v. 52, p. 843-850, 2003.

[32] NADA, A.; BARAKAT, M.; HAMED, H.; MOHAMED, N.; VEZIROGLU, T. Studies on the photocatalytic hydrogen production using suspended modified TiO₂ photocatalyst. **Internacion Journal of Hydrogen Energy**. v.30, n.7, p. 687-691, 2005.

[33] FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. **Nature**, v. 238, p. 37-38, 1972.

[34] FUJISHIMA, A.; ZHANG X.; TRYK, D. A. Heterogeneous photocatalysis: From water photolysis to applications in environmental cleanup. **Int. J. Hydrogen Energy**, v. 32, p. 2664-2672, 2007

- [35] CHAND, S.; BALA, S. Simulation studies of current transport in metal insulator–semiconductor Schottky barrier diodes. **Physica B**, v. 390, p. 179-184, 2007.
- [36] FU, X.; LONG, J.; WANG, X.; LEUNG, D. Y. C.; DING, Z.; WU, L.; ZHANG, Z.; LI, Z.; FU, X. Photocatalytic reforming of biomass: a systematic study of hydrogen evolution from glucose solution. **Int. J. Hydrogen energy**, v. 33, p. 6484-6491, 2008.
- [37] CIOLA, R. Fundamentos da Catálise. **Ed. Moderna**, 1981.
- [38] MUKHERJEE, P.S.; Ray, A.K. Major challenges in the design of a large scale photocatalytic reactor for water treatment. **Chem. Eng. Technol.**, v. 22, p. 253-260, 1999.
- [39] ALEXIADIS, A.; MAZZARINO, I. Design guidelines for fixed-bed photocatalytic reactors. **Chem. Eng. Process.**, v. 44, p. 453-459, 2005.
- [40] SAWAGE, G.; BRANDI, R.J.; BAHNEMANN, D., CASSANO, A.E. Photocatalytic reactors for treating water pollution with solar illumination. I: A simplified analysis for batch reactors. **Chem. Eng. Sci.**, v. 58, p. 2587-2599, 2003.
- [41] BAWENDA, G; TSUBOTA, S.; NAKAMURA, T.; HARUTA, M. Photoassisted Hydrogen-Production from a water-ethanol solution- A Comparison of actives of Au- TiO₂ and Pt- TiO₂. **Journal of Photochemistry and A-Chemistry**, v. 89, n.2, p. 177-189, 1995.
- [42] WUTKE, M. C. B. **Desinfecção de ar em ambientes confinados pela ação combinada de dióxido de titânio e luz ultravioleta (TiO₂/ UV)**. Dissertação (Mestrado)- UNICAMP, 2006.
- [43] KONDARIDES, D. I.; DASKALAKI, V.M.; PATSOURA, A.; VERYKIOS, X.E. Hydrogen production by photo-induced reforming of biomass components and derivatives at ambient conditions. **Catalysis Letters**, v. 122, n.1-2, p. 26-32, 2008.
- [44] YANG, G.C.C.; CHAN, S.W. Photocatalytic reduction of chromium (VI) in aqueous solution using dye-sensitized nanoscale ZnO under visible light irradiation. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 11, n. 1, p. 221-230, 2009.
- [45] LU, C.; WU, Y.; MAI, F.; CHUNG, W.; WU, C.; LIN, W.; CHEN, C. Degradation efficiencies and mechanisms of the ZnO- mediated photocatalytic degradation of Basic Blue 11 under visible light irradiation. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 310, n.1-2, p. 159-165, 2009.

- [46] ROSSELER, O.; SHANKAR, M.V.; DU, M. K. L.; SCHMIDLIN, L.; KELLER, N.; KELLER, V. Solar light photocatalytic hydrogen production from water over Pt and Au/ TiO₂ (anatase/ rutile) photocatalytic: Influence of noble metal and porogen promotion. **Journal of Catalysis**, v. 269, n.1, p. 179-190, 2010.
- [47] LEE, C. Y.; MACQUART, R.; ZHOU, Q.; KENNEDY, B. J. Structural and spectroscopic studies of BiTa_(1-x)Nb_xO₄. **Solid State Chem.** v. 174, p. 310- 318, 2003.
- [48] ZOU, Z. & ARAKAWA, H. J. Substitution effect of Ta⁺⁵ by Nb⁺⁵ on photocatalytic, photophysical and structural properties of BiTa_(1-x)Nb_xO₄ (0≤x≤1). **Mater. Res.** v. 17, p. 1446- 1454, 2002.
- [49] MUKTHA, B.; DARRIET, J.; MADRAS, G.; ROW, T.N.G. Crystal structures and photocatalysis of the triclinic polymorphs of BiNbO₄ and BiTaO₄. **Solid State Chem.** v. 179, p. 3919- 3925, 2006.
- [50] ZANG, H.; CHEN, G.; LI, X.; WANG, Q. Electronic structure and water splitting under visible light irradiation of BiTa_{1-x}Cu_xO₄ (x=0.00–0.04) photocatalysts. **Hydrogen Energy**, v. 34, p. 3631-3638, 2009.
- [51] GALLEGO, G. S.; MONDRAGÓN, F.; BARRAULT, J.; TATIBOUET, J.M.; BATIOU-DUPEYRAT, C. **Appl. Catal.** v. 311, p. 164, 2006.
- [52] JUNLIANG, L.; ZHANG, W.; CUIJING, G.; YANWEI, Z.; Synthesis and magnetic properties of quasi-single domain M-type barium hexaferrite powders via sol-gel auto- combustion: Effects of pH and the ratio of citric acid to metal ions (CA/M), **Journal of Alloys and Compounds**, v. 479, p. 863-869, 2009.
- [53] RANGEL, J. H. G.; GONÇALVES Jr., P. R. G; OLIVEIRA, M. M.; BERNARDI, M. I. B.; LONGO, E.; SOLEDADE, L. E. B.; SANTOS, I. M. G.; SOUZA, A. G. Nanometric Pb_{1-x}La_xTiO₃ (x = 0, 0.13 and 0.27) powders obtained by polymeric precursor method. **Materials Research Bulletin**, v. 43, p. 825-835, 2008.
- [54] PECHINI, M.P., **U.S. Patent nº 3.330.697**, 1967.
- [55] KONDARIDES, D. I.; DASKALAKI, V. M.; PATSOURA, A.; VERYKIOS, X. E. Hydrogen Production by Photo-Induced Reforming of Biomass Components and Derivatives at Ambient Conditions. **Catal. Lett.**, v. 122, p. 26-32, 2008.
- [56] ARAMENDIA, M. A.; COLMENARES, J. C.; LÓPEZ-FERNADZ, S.; MARINAS, A.; MARINAS, J. M.; URBANO, F. J. Screening of different zeolite-based catalysts for gas-phase selective photooxidation of propan-2-ol. **Catal. Today**, v. 129, p.102-109, 2007.
- [57] NISAR, J.; SILVA, L.A.; ALMEIDA, C.G.; MASCARENHAS, A.S.J.; WANG, B.; ARAÚJO, C.M.; AHUJA, R.; PEPE, I.; ALMEIDA, J.S.; SILVA, A.F. Study of electronic and optical properties of BiTaO₄ for photocatalysis. **Phys. Status SolidiC**, v. 9, N. 7, p.1593–1596, 2012.

[58] WANG, C.; PAGEL, R.; DOHRMANN, J. K.; BAHNEMANN, D. W. Antenna mechanism and deaggregation concept: novel mechanistic principles for photocatalysis **C. R. Chimie.** v. 9, p. 761, 2006.

[59] MATSUMURA M.; FURUKAWA, S.; SAHO, Y.; TSUBOMURA, H. Cadmium sulfide photocatalyzed hydrogen production from aqueous solutions of sulfite: effect of crystal structure and preparation method of the catalyst. **J. Phys. Chem.**, v. 89, p. 1327-1329, 1985.

[60] JIN, Z. S.; LI, Q. L.; ZHENG, X. H.; XI, C. J.; WANG, C. P.; ZHANG, H. Q.; FENG, L. B.; WANG, H. Q.; CHEN, Z. S.; JIANG, Z. C. Surface properties of Pt/CdS and mechanism of photocatalytic dehydrogenation of aqueous alcohol. **J.Photochem. Photobiol. A-Chem.**, v. 71, p. 85-96, 1993.